



TITLE:

エステル化木材の粘弾性に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

中野, 隆人

CITATION:

中野, 隆人. エステル化木材の粘弾性に関する研究. 京都大学, 1989, 農学博士

ISSUE DATE:

1989-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r6857>

RIGHT:

エステル化木材の粘弾性に関する研究

1989年

中 野 隆 人

エステル化木材の粘弾性に関する研究

緒言	1
第 1 章 粘弾性測定に影響を与える構造因子	3
1.1 実験方法	3
1.1.1 供試材と試片	3
1.1.2 応力緩和と緩和回復の測定	4
1.1.3 電子顕微鏡 (SEM) 観察	4
1.2 結果と考察	4
1.2.1 Boltzmann の重ね合わせの原理の成否	4
1.2.2 処理による顕微鏡的構造の変化	9
1.2.3 細胞の形態変化	11
第 2 章 応力緩和挙動に及ぼすエステル含量の影響	15
2.1 実験方法	15
2.1.1 試片の調製	15
2.1.2 応力緩和の測定	15
2.2 結果と考察	17
2.2.1 試片調製における希釈度と TFA の影響	17
2.2.2 応力緩和挙動に及ぼす TFA の影響	18
2.2.3 応力緩和の温度依存性	22
2.2.4 緩和時間の分布	26
第 3 章 応力緩和挙動に及ぼすアシル基の影響	30
3.1 実験方法	30
3.1.1 試片の調製	30
3.1.2 応力緩和の測定	30
3.2 結果と考察	30
3.2.1 試片調製における脂肪酸の影響	30
3.2.2 応力緩和の温度依存性	31
3.2.3 緩和時間の分布	38
3.2.4 アシル基炭素数の影響	41

第 4 章	動的粘弾性挙動に及ぼすエステル含量の影響	43
4.1	実験方法	43
4.1.1	試片の調製	43
4.1.2	動的粘弾性の測定	43
4.2	結果と考察	45
4.2.1	温度分散	45
4.2.2	α , β 緩和過程	48
4.2.3	γ , δ 緩和過程	53
第 5 章	動的粘弾性挙動に及ぼすアシル基の影響	56
5.1	実験方法	56
5.1.1	試片の調製	56
5.1.2	動的粘弾性の測定	56
5.2	結果と考察	56
5.2.1	温度分散	56
5.2.2	α' , α , β 緩和過程	61
5.2.3	δ 緩和過程	64
5.2.4	アシル基炭素数の影響	67
第 6 章	粘弾性挙動に及ぼす導入アシル基分子容の影響	70
6.1	実験方法	70
6.1.1	試片と粘弾性測定	70
6.1.2	側鎖分子容の計算	70
6.2	結果と考察	71
6.2.1	粘弾性諸量と導入側鎖分子容との関係	71
6.2.2	分子鎖の運動に及ぼす形成された空隙 の影響	79
第 7 章	結言	83
謝辞		86
文献		87

緒 言

木材は、紙パルプの原料として不可欠であるばかりでなく、素材としても住宅の内外装材あるいは工芸品、家具などに広く用いられている天然材料のひとつである。これは、木材が物理的、化学的に有用な材料であるからに他ならない。しかし、成分を利用する紙パルプを除けば、その利用法の多くは木材それ自身が有している性質をそのまま利用したにすぎない。このことは、木材の用途が木材の物性によって制約されていることを示している。したがって、木材の用途拡大という観点からは、木材自体の本来有している性質を変える、いわゆる改質が求められる。こうしたことから、近年、木材の新たな用途開発を目的として種々の試みがなされてきた。

その中で、白石ら^{1), 2)}は化学修飾することにより、木材に流動性、溶解性が付与されることを見だし、木材が熱可塑性材料として利用できることを明らかにした。このことは、再生産可能な資源である木材が石炭、石油と同様に合成高分子材料等の原料になり得ることを示したものである。これを契機として、化学修飾木材の研究がさかんとした。最近では、松田ら^{3) - 11)}のソカルボン酸を用いたエステル化、森田ら^{12), 13)}のシアノエチル化などの研究がある。木材成分のひとつであるセルロースについては、エステル化、エーテル化、シアノエチル化等種々の化学修飾の方法がすでに明らかにされている^{14), 15)}。また、それらの物性はアセチルセルロースの粘弾性挙動をはじめとして種々のセルロース誘導体について調べられている^{16) - 22)}。しかし、主成分のひとつにセルロースを含むとはいえ、木材を化学修飾し総体として熱可塑性を付与するという観点からの研究は今まで見られなかったものである。また、白石らの見いだした知見は実用的に有用であるだけでなく、リグニン分子が三次元構造の非常に発達した分子量無限大の化学構造をもつという従来からの概念に疑問を呈することにもなった^{23) - 25)}。

化学修飾木材の流動性、溶解性はアシル化木材において初めて認められ、熱機械試験機、フローテストによる測定、走査電子顕微鏡での観察によって確認された^{26) - 28)}。熱機械試験機による測定は、定速昇温、一定荷重下で、石英細管中の試料の変位を調べるものである。これによって、木材中に導入されたアシル基の炭素数の増大で流動化温度が低下し、ラウロイル化木材以上では一定になること、処理条件によって流動化温度が変化することなどの知見が得られた²⁹⁾。しかし、こうした方法では定性的知見は得られるものの、詳細な分子運動に関する知見について得ることができない。師岡、則元、山田らのグループは、白石らとともに化学修飾木材の物性を調べ、その緩和挙動を明らかに

した³²⁾⁻³⁴⁾。彼らは、セルロースアシレート、ベンジルセルロースをモデル物質として、種々のアシル基、ベンジル基を導入した場合の誘電挙動、粘弾性挙動を検討し、その周波数分散、温度分散において複数の分散を見いだした。そして、各々の緩和過程の帰属を行うとともに主鎖、側鎖の分子運動についての考察を行った。さらに、アシル化木材、ベンジル化木材についても測定が行われ、両者の比較がなされた^{35)、36)}。その結果、誘電挙動、粘弾性挙動において、アシル化木材、ベンジル化木材の分散がセルロースアシレート、ベンジルセルロースに比べブロードである以外大きな違いは認められないことが明らかにされた。このように、化学修飾木材の物性は系統的に幅広く検討され、多くの知見が見いだされた。

しかしながら、こうした誘電挙動、粘弾性挙動についての知見はフィルム成型した試料について得られたものであり、処理木材そのものについては木粉を用いた熱機械試験機による測定以外なされてはいない。したがって、化学修飾木材が如何なるメカニズムに基づいて熱可塑性を持つようになるのかについては明らかではない。この点を明らかにするには、フィルム成型前の熱履歴を受けていない処理木材を対象にした研究が必要である。こうした観点から、筆者はエステル化木材試片を対象にして、その粘弾性挙動を検討してきた³⁷⁾⁻⁴¹⁾。本論文は、これまでの一連の研究結果をまとめたものである。本研究の目的は、本来熱可塑性を有しない木材がエステル化処理によって熱流動性、熔融性を持つに至る要因を明らかにすることにある。そのためには、粘弾性測定だけでなく、誘電測定をはじめ、X線、電子顕微鏡等幅広い手法による総合的な検討が必要である。本論文はその中の粘弾性挙動からの検討を行うものである。粘弾性測定は、物質の力学的緩和挙動に関する知見を得るものであり、幅広いタイムスケールでの測定が求められる。本研究では、静的測定として応力緩和測定を、動的測定として自由減衰法による測定法を採用した。

本論文の構成は、以下のようになっている。第1章では、粘弾性測定の前提となるBoltzmannの重ね合わせの原理の成否、処理に伴う微細構造の変化、形態の時間依存性について検討する。第2章では、カプリル化木材を用いエステル含量の違いが応力緩和挙動に及ぼす影響について検討し、第3章では炭素数の異なる各種の直鎖状アシル基を導入したエステル化木材について、アシル基の違いが応力緩和挙動に及ぼす影響について検討する。第4章では動的挙動に及ぼすエステル含量の影響を、第5章では動的挙動に及ぼすアシル基の影響を検討する。第6章では、第2章～第5章の結果をもとにして、エステル化処理によって材内に導入された側鎖の分子容からの考察を行う。

第 1 章 粘弾性測定に影響を与える構造因子

粘弾性測定は、測定する系に力学的刺激を与え、それに対する応答を観測し、系についての知見を得るためになされる。測定結果の考察には、一般に微小変形の場合、線型粘弾性理論⁶⁸⁾が用いられる。これは、刺激応答理論の力学系への適用である。刺激応答理論は、因果性、線型性、定常性を仮定している。この仮定のもとに、Boltzmann の重ね合わせの原理の式が導かれる。これが線型粘弾性理論の基礎方程式である。したがって、線型粘弾性理論を用いる場合、測定対象において、Boltzmann の重ね合わせの原理の成立が前提である。他方、本論文での測定対象は、フロック状の木材と化学修飾木材である。木材は、多孔質な材料である。したがって、その実質部の変化を比較検討する場合、化学修飾によってその構造が失われないことが前提となる。すなわち、化学修飾によって多孔質な構造が大きく変わらないことが必要である。また、測定量が木材実質の変化を反映するためには、多孔構造が測定中に変化しないことが要求される。

以上のことからこの章では、以下の章の前提となる Boltzmann の重ね合わせの原理、処理に伴う構造の変化、多孔構造の形態の時間依存性について検討した。

1.1 実験方法

1.1.1 供試材と試片

供試材として、試葉の材内への浸透性の良好なシナノキ (*Tilia japonica* Simk.) を用いた。試片の形状は、均質かつ多くの試片を採取できること、均一な反応を行うため浸透性が良好であることを考慮した。すなわち、繊維方向に厚さをとった試片 $0.1^{(L)} \times 0.8^{(T)} \times 10^{(R)}$ (cm) を用いた。試片の作成は、以下のように行った。すなわち、欠点のない、厚さ 0.8 (cm)、幅 10 (cm)、長さ約 100 (cm) の柁目板を採取し、これを繊維方向に直角に厚さ 0.1 (cm) ずつ裁断して上記形状の試片を得た。採取した柁目板は、いずれの部分から試片を裁断しても均一な試片が得られるものであると仮定した。試片の絶乾比重は、おおむね 0.39~0.41 の範囲に納まった。試片は、あらかじめアルコール・ベンゼン抽出を 24 時間行い、減圧下 70° C、24 時間乾燥した。なお、本論文では、樹種としてシナノキを用いたが、第 1 章と第 2~5 章とは原木が異なり、第 2~3 章と第 4~5 章とでは原木は同じであるが、採取した部位が異なる。

Boltzmann の重ね合わせの原理の検討は、無処理材、ラウロイル化木材につ

いて、電子顕微鏡観察は、無処理木材、プロピオニル化木材、ラウロイル化木材について行った。なお、エステル化は、無水トリフルオロ酢酸法（TFAA法）で行った。処理法の詳細は第 2 章に述べる。

1.1.2 応力緩和と緩和回復の測定

Leaderman は、Boltzmann の重ね合わせの原理の妥当性について検討し、その成否を実験的に確認する方法を明らかにした。実際に適用されたのは、ポリ塩化ビニルについてである⁶⁹⁾。Leaderman は、引張定荷重によるクリープとその回復実験と重畳試験の二つを行った。本論文での粘弾性測定は、静的、動的いずれの測定も刺激として変形を与え、応答として応力を観測するものである。その変形様式はネジリである。すなわち、Leaderman の場合と比較すると、刺激、変形様式が異なる。しかし、粘弾性理論によれば、刺激として変形を用い応答として応力を観測することと、刺激として荷重を用い応答として変形を測定することは等価である。そこで、Leaderman の方法に準じ、重ね合わせの原理の成否の検討をネジリ応力緩和測定とその回復緩和を調べることで行った。

測定は、ピアノ線を検出素子としたネジリ応力緩和測定装置（RS-2C，株式会社レスカ製）をマイクロコンピュータと組み合わせて試作したシステムで行った。ピアノ線は、初期ネジリ角に対しピアノ線の変形が 1/100 以下になるものを選定した。この条件下では、ピアノ線の変形は無視できる。初期ネジリ角は、無処理材については 30、60、80 度の 3 条件について行った。処理材は、30 度のみ測定した。無処理材は、常圧下で、処理材については真空下で測定した。測定は、最低 3 回実施し再現性を確認した。

1.1.3 走査型電子顕微鏡（SEM）観察

SEM は JSM-25S11（日本電子）を用いた。前述の試片の木口面を安全カミソリで平滑にし、常法に従い金蒸着した後、印加電圧 12.5 KV で観察した。

1.2 結果と考察

1.2.1 Boltzmann の重ね合わせの原理の成否

木材を対象とした重ね合わせの原理の検討は、山田、竹村、梶田によってブナ気乾材について行われている^{70), 71)}。山田らは、Leaderman の方法を用い曲げ変形の場合について Boltzmann の重ね合わせの原理の成否を検討し、重ね合わせの原理がほぼ成立することを見だしている。

重ね合わせが成立することは、応力緩和においては最初の変形の効果が失わ

れないことを意味する。一定の変形を与え、応力が十分に緩和した時間 t_0 において変形を除いた場合を考える。これは、最初と逆方向に同一の変形を与えたことになる。このとき、前述の重ね合わせの原理を仮定すると、応力の回復曲線を求めることができる。図1-1 に応力緩和と回復曲線を示す。時間 t_0 における応力を $S(t_0)$ 、 t_0 で変形を除かずそのまま緩和した場合の時間 t_0+t での応力を $S(t_0+t)$ とする。時間 t_0 で変形を取り除いた時、この時間を 0とした新たな緩和が始まる。この緩和（回復緩和）の時間 t での応力を $S'(t)$ とする。また、変形を取り除いた時逆方向に現れる応力を $s(t)$ とする。

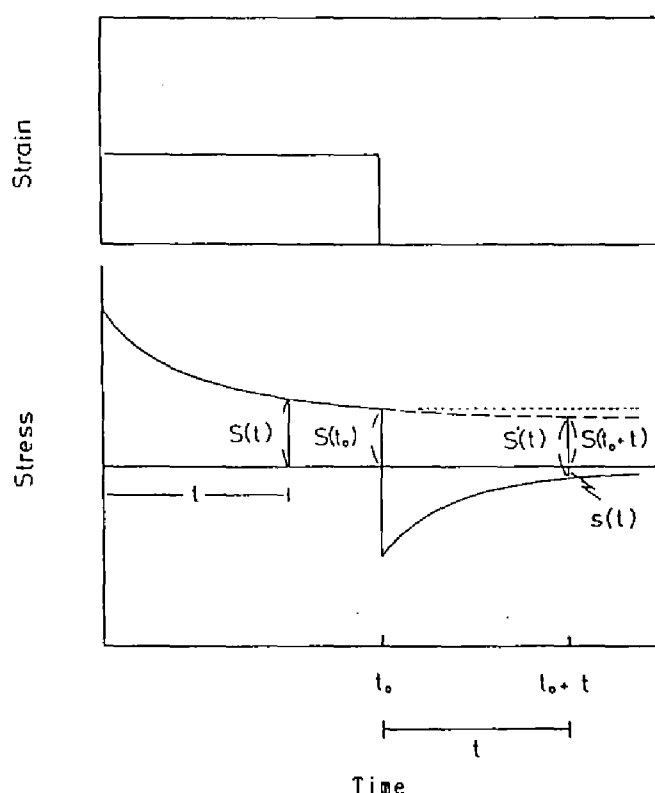


図1-1 緩和曲線と回復曲線

図から明らかなように、これらの諸応力には下式の関係が成立する。

$$S'(t) = S(t_0 + t) + s(t) \quad (1)$$

ここで、変形を除く時間が応力が十分緩和した時であるとの仮定から、ほぼ

$$S(t_0) = S(t_0 + t) \quad (2)$$

となる。(1)、(2)式から

$$S'(t) = S(t_0) + s(t) \quad (3)$$

が導かれる。 $S(t_0)$ 、 $s(t)$ はいずれも測定可能量であるから、(3)式から回復曲線 $S'(t)$ が求められる。(3)式は、重ね合わせを仮定した(1)式から得られたものであるから、緩和曲線 $S(t)$ と回復曲線 $S'(t)$ とが一致すれば、重ね合わせの原理は成立するといえる。

図1-2 に無処理材の室温における結果を示す。図は、初期ネジリ角度を80度まで変化させた場合の初期曲線と回復曲線との比較である。最初の緩和曲線に対する回復曲線のずれの割合は、3条件の平均で2.1%であった。最大の80度の初期ネジリ角度の場合で2.5%である。以上のことから、木材は、ネジリ変形において、少なくとも80度程度までは重ね合わせがほぼ成立すると判断される。しかし、用いた測定装置は上下端が固定されているものである。したがって、ネジリ角度が大きい時、試片は長さ方向に収縮しようとする。その結果、試片には引張応力が作用する。この引張応力は、ネジリ角度が大きい程、大きくなる。図1-2 において、角度が大きい程緩和剛性率が大きいことは、このことを示したものであると考えられる。

図1-3 に重量増加率110.6%のラウロイル化木材の120°Cにおける結果を示す。この重量増加率は、本論文に用いた試片中最も高いものの一つである。図から、緩和曲線と回復曲線とは、ほぼ一致することがわかる。すなわち、重量増加率が大きく、高温的环境下でも重ね合わせはほぼ成立する。図1-3 において、回復曲線のずれの割合は、無処理材の場合に比べ大であった。これは、前述の引張力の影響によるものではないかと考えられる。なお、初期角度80度の場合についても検討したが、試片に引張応力による伸長が生じ、変形を除去した時にたるみが観察された。たるみの程度は、重量増加率が大きく、測定温度が高いほど著しかった。このため、大きなネジリ変形下での検定は、測定自体が無意味であると判断された。したがって、処理材においてどの程度のネジリ角度、温度まで重ね合わせの原理が成立するのかは不明である。しかし、図1-3 の結果から考えて、少なくとも、重量増加率100%、初期ネジリ角度30度、120°C程度の条件下までは重ね合わせが成立すると考えられる。

以上の結果をふまえ、本論文では、0~100%の重量増加率の範囲で、初期ネジリ角度30度、温度200°Cまでは、重ね合わせが成立すると仮定する。

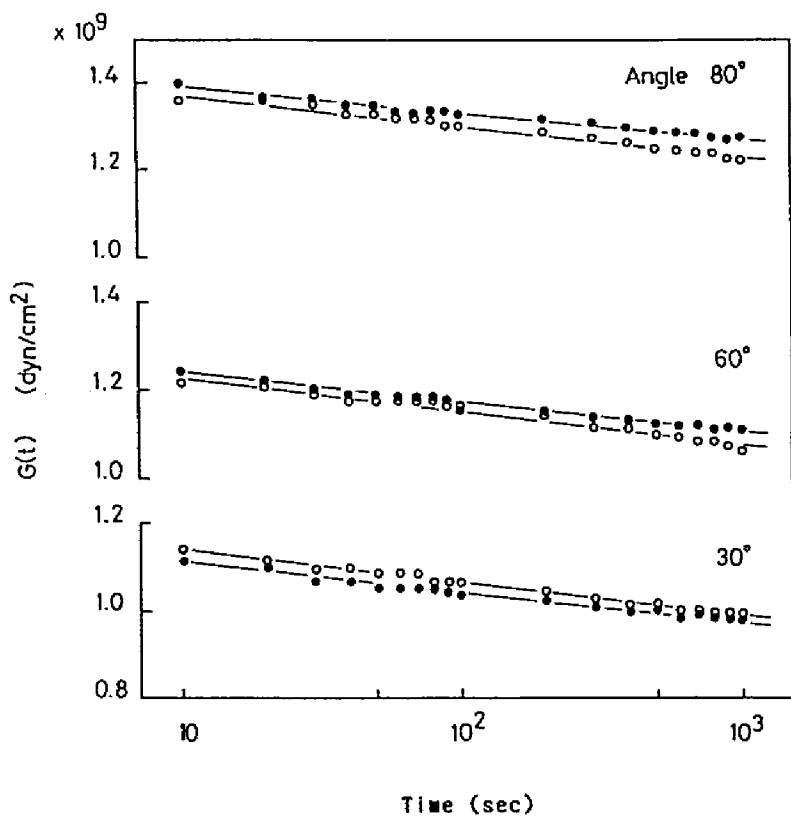


図1-2 無処理材の緩和曲線と回復曲線

○:緩和曲線, ●:回復曲線

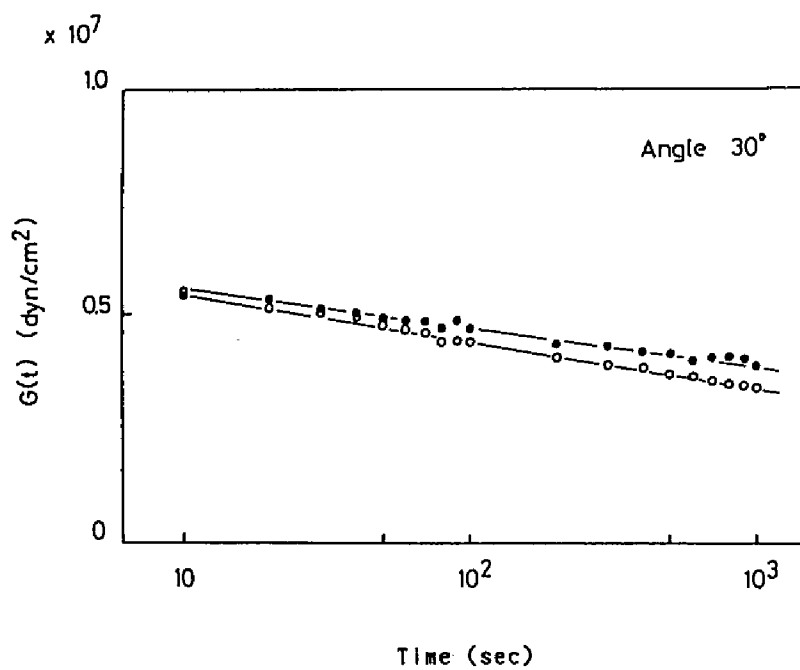


図1-3 ラウロイル化木材の緩和曲線と回復曲線
○:緩和曲線, ●:回復曲線

1.2.2 処理による顕微鏡的微細構造の変化

無処理材，処理材の微細構造の様子をSEMで観察した．処理材の重量増加率は，プロピオニル化木材で58.3%，ラウロイル化木材で108.9%である．結果を写真1-1～写真1-4に示す．処理材は，無処理材に比べ明らかな違いを示した．

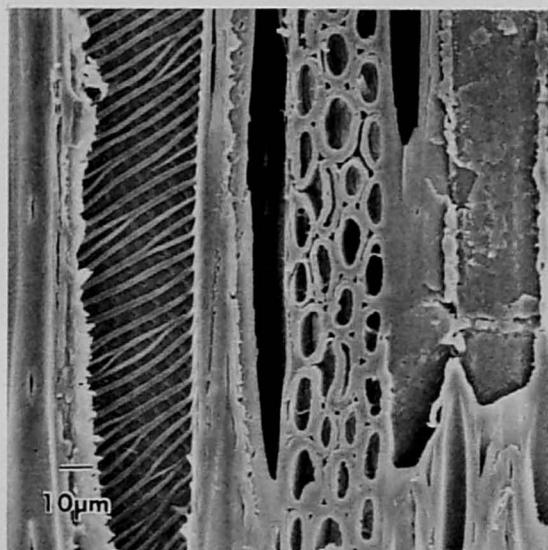
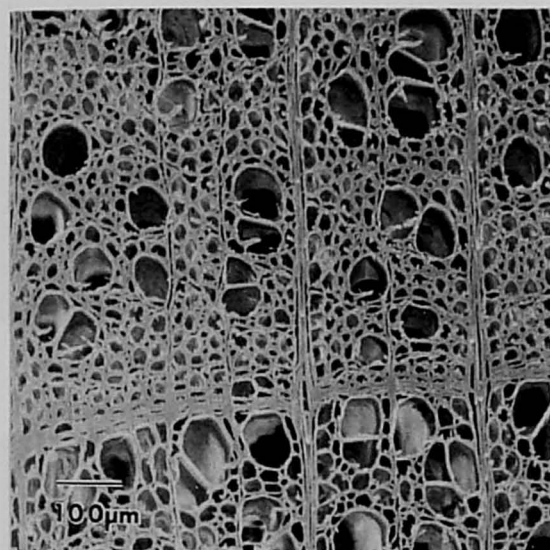


写真1-1 無処理材の木口面と板目面

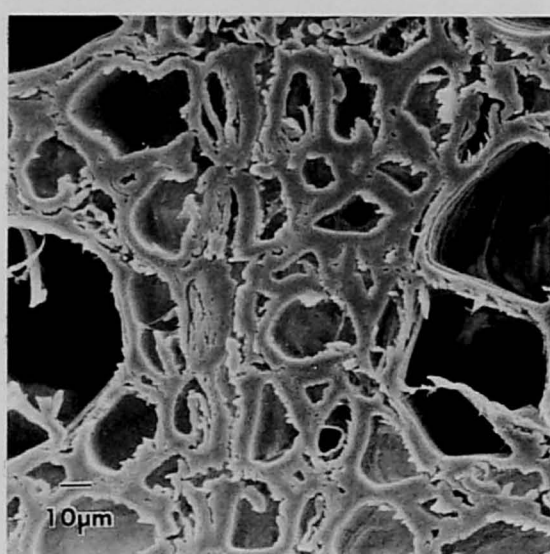
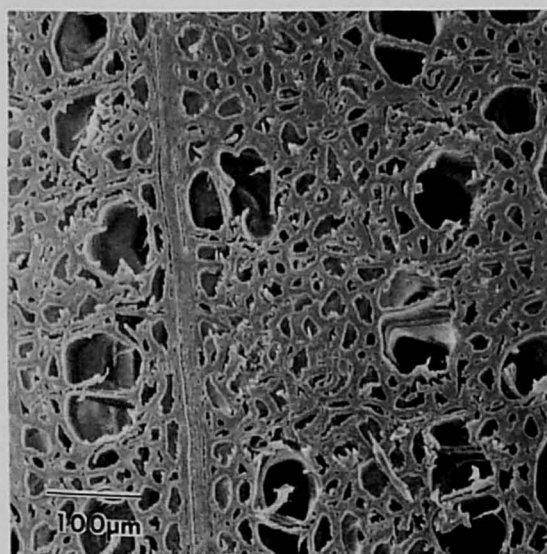


写真1-2 プロピオニル化木材の木口面

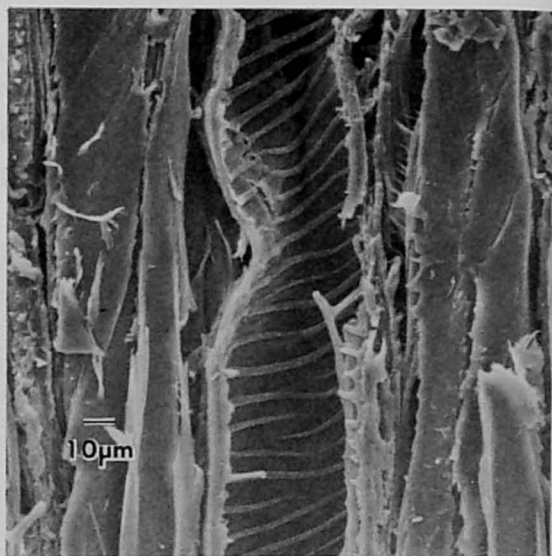
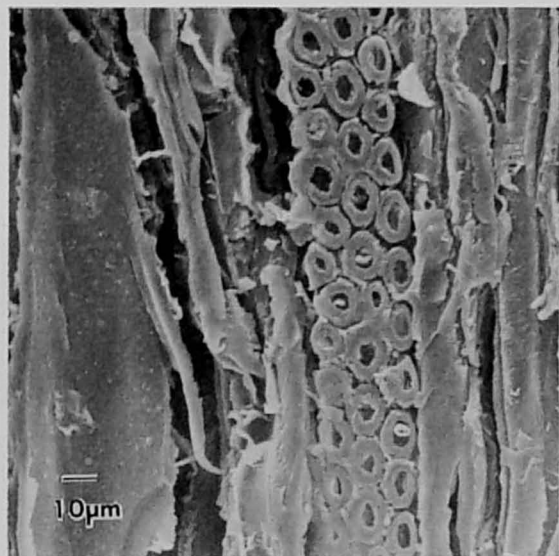


写真1-3 プロピオニル化木材の板目面

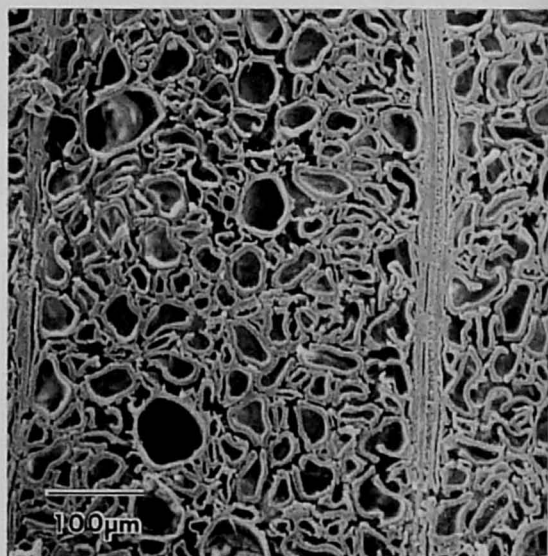
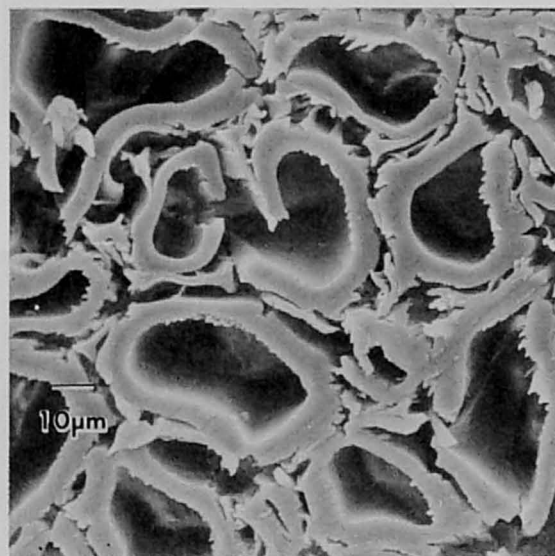


写真1-4 ラウロイル化木材の木口面

この相違点は、概略三つである。第一は、細胞壁の厚さが処理によって増大することである。これは、プロピオニル化木材とラウロイル化木材との比較から明らかなように、重量増加率が大きい程、大であった（写真1-2，写真1-4）。また、細胞壁と同様に、放射組織、木繊維にも膨潤が認められた（写真1-3）。第二は、細胞壁が、圧縮され褶曲した形態になることである。この変化は、道管よりは木繊維において著しく、またラウロイル化木材に顕著であった。後者では、細胞壁の破断も認められた（写真1-4）。第三は、細胞間層の変化である。すなわち、細胞間に明らかな空隙が形成された。これは、ラウロイル化木材で認められ、プロピオニル化木材ではほとんど認められなかった。

以上の変化のうち第一、第二の変化の要因は、処理に伴う木材実質部の膨潤によるものと考えられる。第6章で述べるように、重量増加率が高い程、木材実質単位重量当りの導入側鎖の分子容積が増大する。その結果、木材実質部は膨潤される。したがって、細胞壁の厚さの増大、細胞壁周の長さの増大が生じるものと考えられる。後者の変化においては、細胞壁周の増大で細胞壁が相互に圧縮されるため褶曲したと考えられる。この圧縮は、半径方向の膨潤が放射組織による拘束、あるいは春材、夏材での膨潤率の違い等によって生じるものと思われる。第三の変化は、処理によって細胞間層物質が除かれたと考えられるが、プロピオニル化木材には認められないことから、第三の変化の要因については、本知見からだけでは明言できない。

以上のように、処理によって顕微鏡的構造は明らかに変化するが、木材の多孔性を失わせるほどの著しいものではない。顕微鏡的構造の変化の要因は、前述のようにおおむね木材実質の変化に基づくものであると考えられる。図1-3において緩和剛性率は 10^8 (dyn/cm²)の桁であったが、前述のような構造変化が要因の一つになっているものと思われる。

1.2.3 細胞の形態変化

ネジリ変形の場合、試片形状が測定に影響する。本論文では、半径方向に長さ方向をとり、試片断面はLT面の矩形断面である。すなわち、長辺に接線方向、短辺に繊維方向をもつ矩形断面である。弾性論によれば、矩形断面を有する角棒のネジリ変形の取扱は、以下のとおりである⁶⁵⁾。ネジリモーメントを M_t 、RT、LR面でのせん断剛性率をそれぞれ G_{RT} 、 G_{LR} とし、ネジリ角度を θ 、断面の縦横長さを $2a$ 、 $2b$ 、 L （ただし $a < b$ ）とすると、 M_t は下式で表される。

$$M_t = G_{TP} \cdot \theta / L \cdot a^3 \cdot b \cdot \left(\frac{16/3 - ((a \cdot G_{RT}^{1/2}) / (b \cdot G_{LR}^{1/2})) \cdot (4/\pi)^5 \cdot J \right) \quad (4)$$

ここで、

$$J = \sum_{n=0}^{\infty} (1/(2n+1)^5) \cdot \tanh((2n+1)\pi \cdot b \cdot G_{LR}^{1/2}/(2a \cdot G_{RT}^{1/2})) \quad (5)$$

したがって、 M_t には G_{RT} 、 G_{LR} が関係し、試片の異方性が反映される。しかし、本研究に用いたような薄い試片の場合には、以下に述べるように、近似的には一方のみが関与する。

(5) 式において、 $|\tanh x| \leq 1$ であるから、

$$J \leq \sum_{n=0}^{\infty} (1/(2n+1)^5) \leq \sum_{n=0}^{\infty} (1/n^4) = \pi^4/90 \approx 1.08 \quad (6)$$

したがって、近似的に、

$$J \leq 1.08 \quad (7)$$

である。ここで、(4) 式の括弧内の第二項を計算する。本研究に用いた試片の断面寸法の場合には、 $a < b$ (ほぼ $a/b=0.1$) である。また、(5) 式の最大値は、(6) 式からほぼ 1 である。故に、(4) 式の括弧内の第二項を計算すると、最大で約 $0.4 \cdot (G_{RT}/G_{LR})$ となる。ところで、本実験に用いた試片の比重の場合は $G_{RT} \ll G_{LR}$ であり⁷⁷⁾、比重 0.4 の場合には G_{RT}/G_{LR} は約 0.1 である⁷⁵⁾。故に、第二項は約 0.04 となり、第一項の約 5 に比べ非常に少ない。したがって、(4) 式において括弧内の第二項は無視できるから、

$$M_t = G_{TR} \cdot \theta \cdot (2a)^3 \cdot (2b)/3L \quad (8)$$

となる。以上は無処理材の場合であるが、処理材でも第二項は無視できる。試片断面において、 a : 繊維方向、 b : 接線方向である。処理によって、試片は膨潤するが、その程度は接線方向が繊維方向に比して大である。故に、 a/b は無処理に比べ、より少である。また、膨潤は比重の減少を生じるから G_{RT}/G_{LR} も無処理より少なくなる。したがって、無処理材、処理材いずれにおいても第二項は無視でき、近似的に M_t には G_{TR} のみが関与していると考えてよい。以上のことから、第 2 章以降においては TR 面のせん断剛性率 G_{TR} を対象にして、試片を等方体とみなし実験結果を考察する。

前述の SEM 観察の結果から明らかなように、試片の多孔構造は処理によって変化する。これは、粘弾性挙動に反映し、処理間の差異として考察できる。しかし、多孔構造が測定中に変化するとすれば、測定結果は実質の挙動を反映しない場合も考えられる。次にこの点について検討する。

木材の多孔構造の因子は、複合法則を用いて剛性率に組み入れることができる。木材を空隙と実質とから成る複合物と考え、複合法則を適用する。空隙の

剛性率を G_0 、実質の剛性率を G_s とし、実質部の体積分率を ϕ とすると、木材の剛性率 G は、複合法則から

$$G^k = (1-\phi) \cdot G_0^k + \phi \cdot G_s^k \quad (0 \leq \phi \leq 1, -1 \leq k \leq 1) \quad (9)$$

と表される。ただし、 k は二つの相の結合様式を表すパラメータである。 $k=1$ に近い場合には並列結合が優勢であり、 $k=-1$ に近い場合には直列結合が優勢であることを示す。(9)式において、 $G_0=0$ と考えるとよいから、

$$G^k = \phi \cdot G_s^k \quad (10)$$

したがって、

$$G = \phi^m \cdot G_s \quad (m = 1/k, k \neq 0) \quad (11)$$

これは、大釜、山田^{5.3), 5.4)}が木材の多孔構造の寄与の検討に用いた式である。ここで、 ϕ は、比重に置き換えられるものであり、 m は多孔構造を反映するものである。すなわち、形態の因子である。いま、時間の関数としての G を考えると、

$$\begin{aligned} G &= f(t) \\ \phi^m &= g(t) \\ G_s &= h(t) \end{aligned} \quad (12)$$

とおける。故に、(11)式は、

$$f(t) = g(t) \cdot h(t) \quad (13)$$

となる。(13)式は、測定された $G=f(t)$ が一般に木材実質の時間変化 $h(t)$ だけでなく、形態の時間変化 $g(t)$ も含むことを示している。したがって、木材のような多孔材料の実質部の変化を調べる場合には、形態の時間変化の影響を考慮しなければならない。もし、形態の時間変化があれば、実測される $G=f(t)$ は実質部の時間変化のみを反映しないことになる。これに関連して、大釜、山田^{5.3), 5.4)}は無処理木材の形態因子の影響を検討し、その中で緩和弾性率の形態因子には時間依存性がないことを明らかにしている。これは、測定法が応力緩和であるためと考えられる。応力緩和では変形を一定に保ち、応力の減少を測定するものであるから、形態が時間とともに変化するのは大変形の場合をのぞいてはほとんどないと思われる。また、動的測定の場合においても、ネジリ変形が微小であり、周期も短時間である場合には、形態変化は僅かであると考えられる。本研究での動的測定のネジリ角度は1度以内であり、周期は10秒以下である。以上のことから、本研究においては静的測定、動的測定いずれにおいても形態の時間依存性は無視できると仮定する。

形態の時間依存性を考慮しなくてよい場合には、(13)式において C を定数とし、 $g(t)=C$ とおけるから、(13)式は、

$$f(t) = C \cdot h(t) \quad (14)$$

となる。すなわち、 $f(t)$ は木材実質の時間変化 $h(t)$ を反映する。なお、 C は ϕ の定義から明らかなように、膨潤収縮などの処理に伴う材の形態変化を反映する量である。この量は、木材の処理の時点で決定される量である。したがって、測定量 $G=f(t)$ は、処理に伴う材の変化 C と木材実質部の時間変化 $G_s=h(t)$ とを反映する。

第 2 章 応力緩和挙動に及ぼす エステル含量の影響

異なるエステル含量のカプリル化木材を対象にして応力緩和測定を行い、静的粘弾性挙動に及ぼすエステル含量の影響について検討した。あわせて無水トリフルオロ酢酸法(TFAA法)によるエステル化で材中に生成される TFAの影響について検討した。なお、TFA の影響については成分ごとの分子量分布、構造などからの詳細な検討がさらに必要であると考えた。

2.1 実験方法

2.1.1 試片の調製

供試片は、第 1章で述べた方法で採取したものをを用いた。

カプリル化は、中神ら^{45)・46)}の報告をもとに以下の手順で行った。TFAAとカプリン酸を等モル混合し、所定量のベンゼンでこれを希釈し、30°C で 1時間以上熟成したものをカプリル化試薬とした。なお、ベンゼンの希釈割合を変化させることで、材中に導入されるエステル含量を調節した。密栓付きの試験管に約 4g 相当の試片を入れ50ccのカプリル化試薬を注ぎ、減圧脱気をくり返し試片が沈んだのを確認したのち栓をし、30°C で20時間反応させた。反応終了後、メタノール中に投入し反応を停止させた。その後、メタノールでくり返し洗浄しさらにソックスレーで 3日間メタノール抽出した。この試片を100°C で減圧乾燥しカプリル化試片を得た。なお、TFAAの影響を見るために、トリフルオロ酢酸(TFA)のベンゼン溶液で同様の処理を行った。

エステル含量は、処理前の絶乾重量を基準にして、処理後メタノール抽出したのちの絶乾重量の増加率として求めた。

2.1.2 応力緩和の測定

測定は、第 1章で述べた応力緩和測定システムで行った。ピアノ線は、直径 0.05~0.1 cm、長さ 3~7cmのものをを用い、変位一定の条件を満足させるために、試片に与える初期ネジレ角に対しピアノ線の変位がおおよそ 1/100になるようにピアノ線を選定した。試片に与える初期ネジレ角は、線型の範囲を検討したうえその範囲である角度とした。すなわち、第 1章の結果を考慮し、初期ネジレ角度を30度とした。試片をセットしてから、わずかに上下チャックを動かして試片のたるみが除かれる程度の張力を加えたのち初期ネジレを与えた。測定は 30~200°C の温度範囲で真空下で行った。なお、試片に与えられた張力の

影響は、たるみを取り除く程度のものであり無視できるものとした。測定は、再現性を確認するために最低 3 回行った。

ピアノ線を検出素子とした場合、緩和剛性率は次のように導かれる⁷⁴⁾。初期ネジリ角度 θ_0 、試片の厚さ、幅、長さをそれぞれ a 、 b 、 l とし、剛性率を G とすると、試片に生じるモーメント Mt は

$$Mt = G \cdot \theta_0 \cdot a^3 \cdot b \cdot f(a/b)/3l \quad (1)$$

で表される。ここで、 $f(a/b)$ は a/b の関数である。本研究に用いた試片断面の場合、ほぼ $a/b=0.1$ と微小であるため $f(a/b)$ は約 1 となる。検出素子であるピアノ線が角度 θ 変化した時、ピアノ線に生じるモーメント Mt' は下式で与えられる。

$$Mt' = \pi/2 \cdot G_P \cdot (d/2)^4 \cdot \theta / L_P \quad (2)$$

ここで、 $\theta_0 \gg \theta$ とし、(1) 式の θ_0 は不変とする。本測定では、

$$(\theta_0 / 100) > \theta \quad (3)$$

の条件下で測定している。なお、ピアノ線の剛性率を G_P 、直径を d 、長さを L_P とする。 Mt と Mt' は等しいから、(1)、(2) 式から、試片の剛性率は下式で求められる。

$$G = \pi/32 \cdot G_P \cdot d^4 / L_P \cdot \theta / \theta_0 \cdot 3l / (a^3 \cdot b \cdot f(a/b)) \quad (4)$$

緩和過程は、検出素子であるピアノ線の角度 θ の時間変化 $\theta(t)$ として観測される。したがって、緩和剛性率 $G(t)$ は、下式で与えられる。

$$G(t) = \pi/32 \cdot G_P \cdot d^4 / L_P \cdot \theta(t) / \theta_0 \cdot 3l / (a^3 \cdot b \cdot f(a/b)) \quad (5)$$

緩和スペクトルは、得られた緩和剛性率から Alfrey の近似で算出した。線型粘弾性理論によれば、緩和剛性率は緩和スペクトル $\phi(\ln \tau)$ を用いて下式で与えられる。

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\ln \tau) \exp(-t/\tau) d(\ln \tau) \quad (6)$$

Alfrey の近似は指数曲線を cut-off function で置き換えるものである。すなわち、

$$\exp(-t/\tau) = \begin{cases} 1 & (0 < t/\tau < 1) \\ 0 & (1 < t/\tau < \infty) \end{cases} \quad (7)$$

と近似する。(6)、(7) 式より、緩和スペクトルは緩和剛性率の一次微分で与えられ、下式で表される。

$$\phi(\ln \tau) = -[dG(t)/d(\ln t)]_{t=\tau} \quad (8)$$

2.2 結果と考察

2.2.1 試片調製における希釈度と TFAの影響

図2-1 にカブリン化反応における希釈度の影響を示した。重量増加率，接線方向の寸法変化とも希釈度が低下する程，すなわちカブリン化試薬の濃度が高くなる程増大した。寸法変化は溶媒浸せきなどで生じる膨潤に比べ著しく大であった。なお，重量増加率とアルカリケン化のケン化価から求めたエステル含量との関係はよい対応関係を示しほとんど直線関係にあり，重量増加率をもってエステル含量とすることは妥当と考えられた。

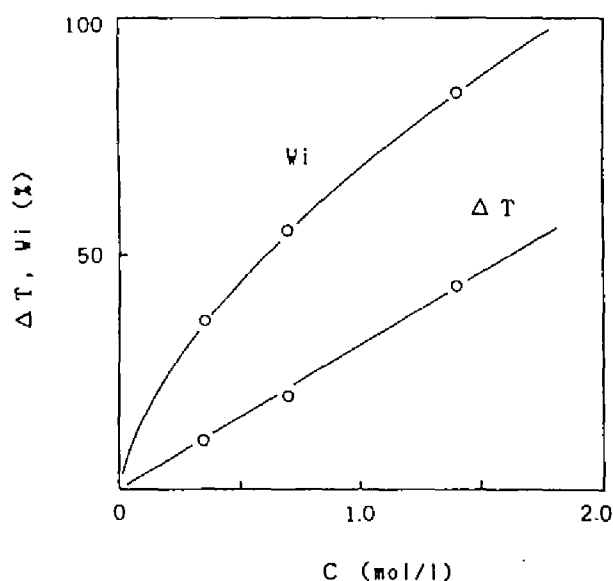


図2-1 カブリン化木材の重量増加率と寸法変化

カブリン酸(mol)/TFAA(mol)=1/1, C: エステル化試薬の濃度,
 ΔT : 接線方向の寸法変化, W_i : 重量増加率

TFAAを用いたエステル化反応では、エステル化の進行とともに TFAが生成する。この TFAは極めて強い酸であり、また中神ら⁴⁵⁾によれば材から完全に取り除くことは困難であるとされている。そこで、各希釈度の TFAで処理したときの材への影響を表2-1 に示した。濃度が高くなる程、重量が減少し材も収縮しており明らかに TFAの材への影響が認められた。

表2-1 トリフルオロ酢酸の木材に対する影響

トリフルオロ酢酸 (m mol)	ベンゼン (cc)	重量増加率 (%)	接線方向の寸法変化 (%)
120	50	-5.0	-5.2
60	50	-3.4	-3.6
30	50	-2.6	-3.0

2.2.2 応力緩和挙動に及ぼす TFAの影響

図2-2 に無処理材の緩和曲線を示した。無処理材の緩和挙動は110～130° C を境にして異なる。30～70° C では曲線はほとんどおなじで、90～110° C でも緩和剛性率は低下するが曲線は70° C 以下と同様に平坦である。これに対し130° C以上では、温度が高くなるにしたがって緩和剛性率の低下が大きい。この低下は長時間側でより大きく、高温になるほど大であった。130° C以上のこうした挙動は、木材成分の各分子鎖の運動が高温になる程容易になるためと考えられるが、熱分解による分子鎖の切断の影響も無視できないものと思われる。

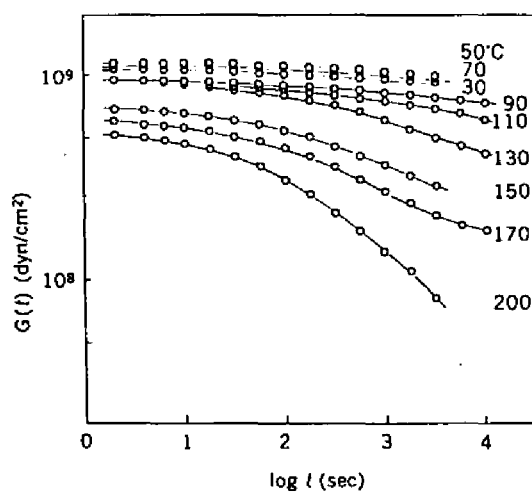


図2-2 無処理木材の緩和曲線

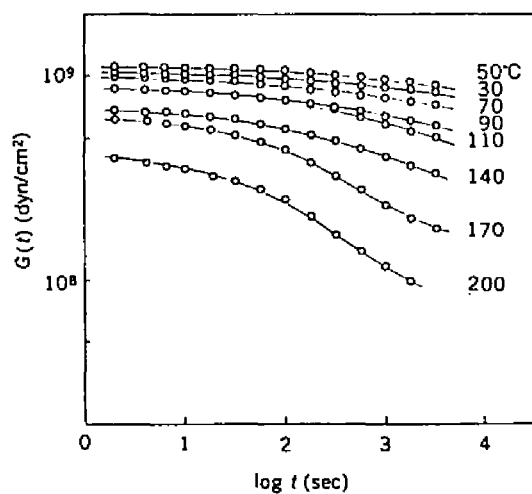


図2-3 TFA 処理木材の緩和曲線

TFA(■ mol)/ベンゼン(cc)=120/50

図2-3 に表2-1 で最も TFA濃度の高い条件で処理した材の緩和曲線を示した。図を概観すると、図2-2 に示した無処理材の挙動とほとんど変わらない。図2-4 に10秒、 10^3 秒後の緩和剛性率の温度依存性を示したが、ここでも TFA処理材の緩和剛性率が幾分低いのを除けば両者はほとんど同じ傾向を示した。緩和曲線と緩和剛性率の温度依存性を概観するかぎり、TFAはほとんど影響を及ぼさないように見える。

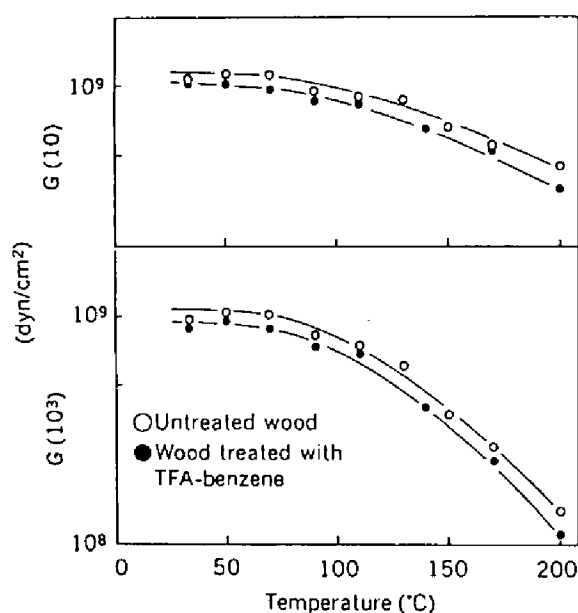


図2-4 無処理木材とTFA 処理木材の緩和剛性率（10秒， 10^3 秒）の温度依存性

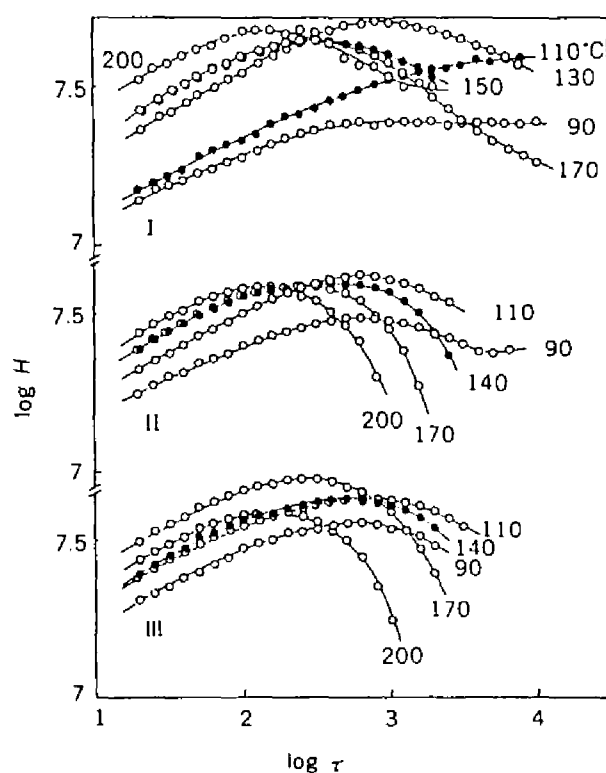


図2-5 緩和スペクトルに及ぼすTFA 処理濃度の影響

I:無処理, II:TFA(m mol)/ベンゼン(cc)=60/50,

III:TFA(m mol)/ベンゼン(cc)=120/50

そこで、次に緩和スペクトルにおける TFAの影響を検討した。木材は熱レオロジー的単純性がない^{75), 76)} のでマスターカーブを作成し広い時間範囲にわたるスペクトルを求めることができない。したがって、各温度ごとの緩和スペクトルの比較検討を行った。図2-5 に各温度ごとの緩和スペクトルを示した。なお、緩和スペクトルはAlfreyの近似で求めたものである。

TFA 処理材は処理濃度が変化しても大きな違いは認められない。しかし、無処理材と TFA 処理材との間には違いが認められる。前者が高温においても緩和時間の長い部分にまで分布を示すのに対し、後者にはそれが認められない。この傾向は温度が高いほど顕著である。他方、緩和スペクトルがピークを示す緩和時間を見てみると、同一の温度では処理の有無、TFA の処理濃度に関係なくほとんどおなじであった。

緩和スペクトルから得られた以上の結果は、多孔構造の形態変化を無視できるとして、緩和スペクトルが木材中の各成分の緩和時間の分布を反映したものであるとの考えに立てば理解できる。白石ら^{24), 47), 78)} は TFAA 法によって調製したアセチル化木材が熱流動性を示すのに対し、TFAA を用いないで調製したそれが熱流動性を示さないことを報告している。そして、TFAA 法の場合には反応中に生成する TFA がリグニン分子内のベンジルアリルエーテル結合などの開裂をひきおこし、リグニンの低分子化、架橋の減少が生じるためであるとしている。もし、リグニンの低分子化あるいは架橋の減少が生じリグニンの網目構造に変化が生じていれば緩和スペクトルの長時間側の分布に変化するものと考えられる。したがって、無処理木材の緩和スペクトルを、各温度でピークをなすセルロースにもとづく分布と長時間側に広がるリグニンその他の成分に基づく成分とからなると考えることができるならば、図2-5 の結果は以下のように考えられる。TFA 処理では、TFA の作用によってリグニンの分子内結合の開裂によって網目構造が変化したために長時間側の分布が減じ、他方セルロースに対しては TFA の影響が少ないためにセルロースにもとづく分布は変化せず、したがってピークの位置は変化しなかったものと考えられる。

このように、白石らが指摘したようなリグニンの分子内結合の開裂を認めれば、図2-5 の結果は一応理解される。

2.2.3 応力緩和の温度依存性

カブリル化木材の応力緩和挙動は無処理木材と比べ著しく異なった。図2-6 に重量増加率（以下Wi）が83.4%のエステル化木材の挙動を示す。図2-2 に見たように、無処理材では30～130℃での各緩和曲線は間隔が密であったのに対し、Wi 83.4%のカブリル化木材では間隔が広く温度依存性が大きいことを示している。そして、各曲線は似た経時変化を示し、急激な緩和を示す温度はない。これに対し、図2-7 に示したようにWi 36.2%のカブリル化木材では、70～140℃の各温度で他の温度に比べ緩和が著しくこの温度範囲が転移領域であることをうかがわせる。このように、カブリル化木材の緩和挙動は単に無処理材と異なり、さらにエステル含量の程度によっても大きく異なった。

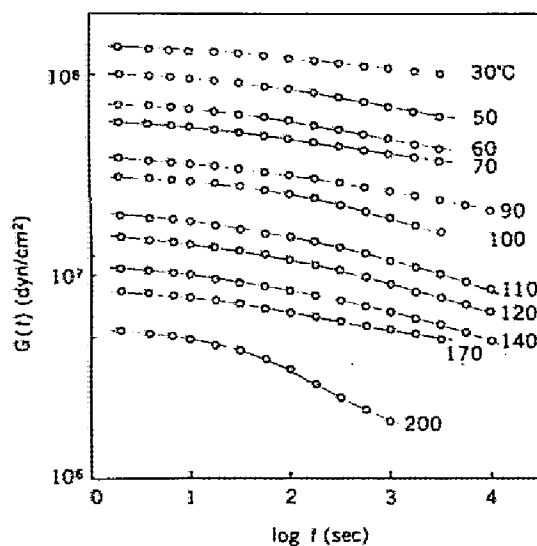


図2-6 カブリル化木材の緩和曲線（重量増加率 83.4%）

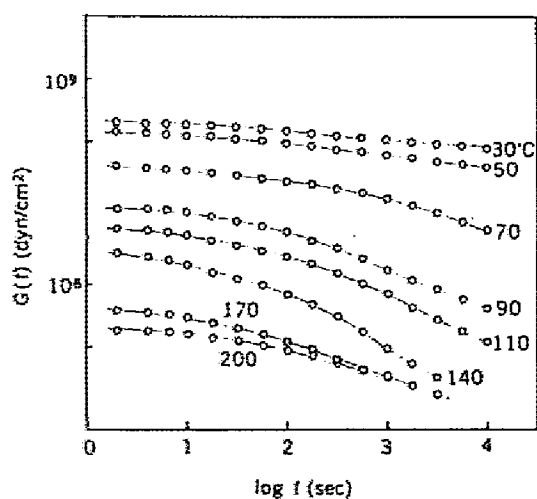


図2-7 カブリル化木材の緩和曲線（重量増加率 36.2%）

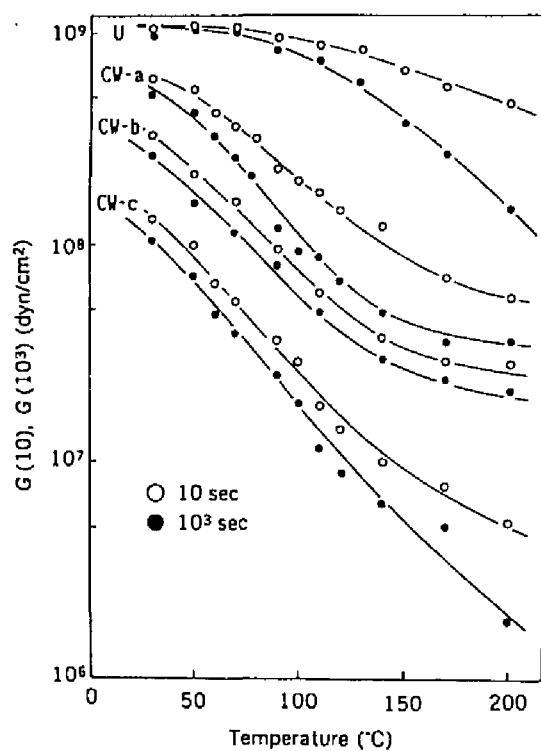


図2-8 カプリル化木材の緩和剛性率（10秒，10³秒）の
温度依存性に及ぼすエステル含量の影響

U:無処理, CW-a:重量増加率 36.2%, CW-b:重量増加率 55.3%
CW-c:重量増加率 83.4%

図2-8 に10秒、 10^3 秒後の緩和剛性率の温度依存性を示した。Wi 0%，すなわち無処理材では、 80°C から緩和剛性率がゆるやかに低下し、全体として大きな減少は見られない。これに対し、Wi 36.2%のカプリル化木材では 50°C あたりから低下し始め 150°C 付近までほぼ直線的に低下する。Wi 55.3%，83.4%では緩和剛性率の低下の始まりはさらに低温からである。そして、Wi 36.2%と同様に直線的に低下する。 150°C 以上の温度ではWi 36.2%，55.3%では平坦になる傾向を示すが、Wi 83.4%ではさらに低下し、 $10^8(\text{dyn}/\text{cm}^2)$ のオーダーにまで低下する傾向が見られた。ただし、Wi 83.4%のカプリル化木材での 150°C 以上の測定では再現性がとばしかった。しかし、 10^3 秒においてWi 36.2%，55.3%で平坦域がさらに低温側に移行するのに対し、Wi 83.4%では平坦域が現れないことから見て、温度とともにさらに緩和剛性率が低下するものと思われる。なお、この温度以上の領域が流動域であるか否かは本実験の範囲からは判断できない。

カプリル化処理によって、重量増加率、エステル含量の定量から材内にカプリル基が導入されたのは明らかであるが、どの成分にどのくらいカプリル基が導入されたかは明らかではない。ここでは木材の骨格をなすセルロースを中心に考察をすすめる。藤田らは、綿糸の応力緩和について種々の温度において引張変形下の測定を行い、Eyring-Tobolsky の粘弾性理論⁽⁷²⁾に基づいて、緩和過程を繊維相互間の二次結合のずれと、繊維のセグメントによるものと分離して考察している⁽⁷³⁾。そして、緩和過程に支配的領域は、活性化エネルギーが30~40kcal/molの部分であると結論している。この値はポリエチレンの結晶分散の活性化エネルギー約60kcal/molに近い高い値であるところから、緩和を支配している領域が分子運動が拘束され易動性が低い領域であることを示している。この領域は、水素結合が形成された領域ではないかと推察される。藤田らの得た知見は、木材中のセルロース分子鎖のOH基が置換されるような処理によって、緩和挙動が大きく変化すること示唆している。カプリル化処理は、セルロース鎖相互に形成されていた水素結合を減少させ、長い側鎖の導入によってセルロース鎖の間隙を広げると考えられる。その結果、セルロース鎖間の相互作用は低下し、セルロース分子鎖の易動性は増大するものと考えられる。

師岡ら³³⁾の動的粘弾性測定によれば、セルロースカプレートは -70°C 付近に側鎖の、 40°C に主鎖の温度分散を有する。図2-8における直線的低下の始まる温度が最も低いWi 36.2%の場合で、 50°C からである。これは、転移温度以上の温度である。こうしたことから、図2-8の直線的な緩和剛性率の低下は、カプリル基導入によって易動性が増大した材中のセルロースカプレートが関与していると考えられる。これは、第4章、第5章の動的測定結果からも支持さ

れる。また、木村ら^{65)・67)}は、木材の構成成分の動的粘弾性挙動をTBA法によって検討し、針葉樹固体リグニンの測定において160°C付近に主分散を見いだしている。そして、DSC測定の結果との関連から固体リグニンがかなりかさ高いものであることを指摘している。すなわち、固体リグニンではフェニルプロパン単位が結合し、部分的に易動性を有する長いセグメント構造が形成されている可能性があるとしている。木村らの推察と前述のTFAによるリグニンの結合の切断と考え合わせると、木材のマトリックスを形成しているリグニンはTFAA法によるエステル化によって、易動性を増していると考えられる。以上のことから、カブリル化木材の実質部は、かさ高い状態で易動性が増大したリグニンマトリックス内を相互作用が低下したセルロースが走っている構造をしていると推察される。したがって、セルロースカブレートの転移温度以上においては緩和剛性率は大きく低下したものと考えられる。

緩和剛性率の温度依存性における高温側の平坦域については、次のように考えられる。セルロースカブレートの主鎖の運動は、完全にカブリル化されていない場合には残余のOH基による水素結合、あるいは結晶領域の存在によって制限されると考えられる。例えば、架橋高分子のひとつであるアクリル酸エチルにエチレングリコールジメタクリル酸エステル(EGDM)を添加した重合体の温度依存性では、EGDMが多量に添加され高密度で架橋された重合体は高い剛性率を示し平坦であるが、架橋密度が低下してくるにつれて剛性率は低下し転移領域とそれにつづく平坦域を示すようになり、ついには平坦域がなくなることが知られている⁴⁸⁾。エステル含量を変化させたカブリル化木材を架橋密度を変化させた合成高分子と全く同様に考えることはできないが、低エステル含量では結晶領域があたかも架橋点として作用し、カブリル基の導入で運動性を増したセルロース鎖の運動が拘束されていることも考えられる。

2.2.4 緩和時間の分布

図2-9、図2-10にそれぞれWi 83.4%、Wi 36.2%の緩和スペクトルを示す。図2-5に示した無処理材、TFA処理材とカブリル化木材とを比較する。緩和スペクトルの強度を見ると、無処理材、TFA処理材が110°C以上の温度でほぼ同じ強度を示すのに対し、カブリル化木材は温度の上昇に伴いスペクトル強度が低下する傾向を示した。TFA処理材とカブリル化木材を比較すると110~140°Cまでの温度域において、後者より前者のほうが緩和スペクトルのピークが短時間側に位置したが、スペクトルの形状はカブリル化木材の方がブロードであった。エステル含量の異なるWi 36.2%、Wi 83.4%で比較すると、Wi 36.2%のスペクトルが温度の上昇で次第に短時間側に移行するのに対し、Wi 83.4%では、

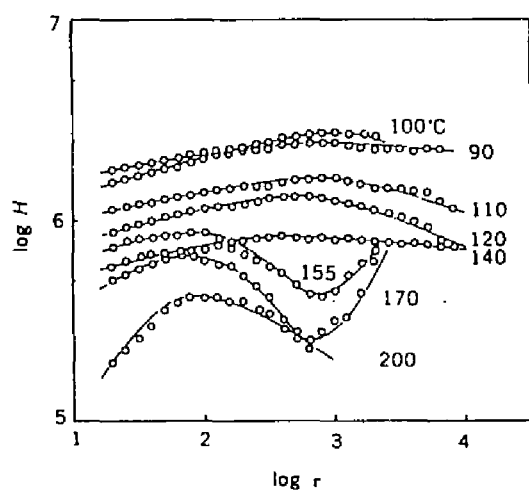


図2-9 カプリル化木材（重量増加率 83.4%）の緩和スペクトル
 H ：単位(dyn/cm^2), τ ：sec

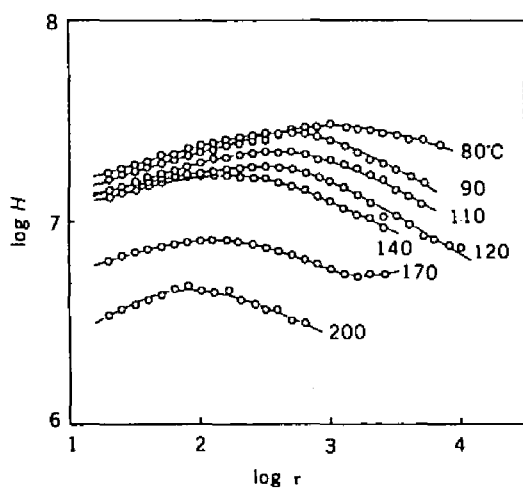


図2-10 カプリル化木材（重量増加率 36.2%）の緩和スペクトル
 H ：単位(dyn/cm^2), τ ：sec

140° C, 170° Cとの間に不連続な移行が見られ, この不連続な移行を境にして緩和スペクトルの形も大きく変化した. Wi 55.3%は図2-10とほぼ同じ傾向であった. こうした処理に伴うスペクトルの複雑な変化の要因のひとつは, 後述するように複数の緩和過程が関与しているためと考えられる.

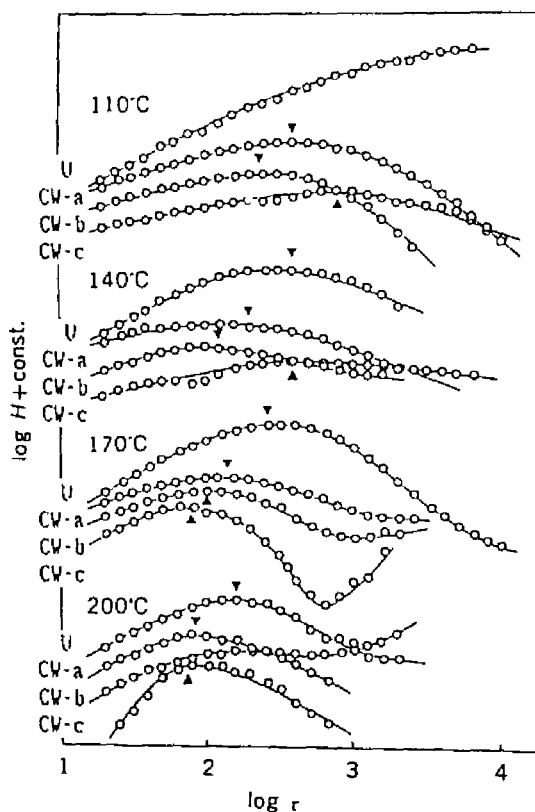


図2-11 カプリル化木材の緩和スペクトルに及ぼすエステル含量の影響

図中の記号は図2-8 参照

各温度の緩和スペクトルのピークが同じ緩和過程にもとづくものであるのかを検討するために、110～200℃の各温度ごとにエステル含量の増大に伴うピークの移行の様子を図2-11に示した。図から明らかなように、170℃、200℃ではピークの位置はエステル含量の増大に伴い次第に短時間側に移行している。これに対し、110℃、140℃ではWi 83.4%のみピークの位置が長時間側に移行したように見える。こうした傾向は110℃以下の温度においても見られた。ところで、図2-11で110℃、140℃のWi 83.4%の緩和スペクトルにおいて図示したピークのさらに短時間側にショルダーないしは小ピークがわずかに認められ、その位置は170℃、200℃のピークの移行と比較するとその位置はエステル含量の増大で移行した位置としては妥当なところにあるように見える。したがって、Wi 83.4%の110℃、140℃のピークは他のピークとは異なる緩和過程にもとづくものではないかと考えられる。なお、このピークは青木らが⁴³⁾ラウロイル化木材フィルムの実力緩和測定から得た緩和スペクトルにおいて指摘した長時間側のピークに対応するものかもしれない。しかしながら、求められた緩和スペクトルがAlfreyの近似によるものであり、その分解能が0.74であることから⁴⁹⁾詳細な議論は困難である。

緩和スペクトルの以上の結果は、エステル化木材の緩和スペクトルが温度依存性の異なる複数の緩和過程を反映していることをうかがわせる。単一系のポリマーとは異なり系が多成分でそれぞれが異なる緩和過程をもち、しかもその温度依存性が異なるとすれば、緩和スペクトルは複雑な温度依存性を示すことは充分考えられる。ちなみに、緩和スペクトルのピークと $1/T (^{\circ}K^{-1})$ との関係から求めた活性化エネルギーの値が数Kcal/molであり、主鎖の運動の活性化エネルギーとしては低過ぎ、妥当性を欠いたものであった。したがって、緩和スペクトルのピークから見かけの活性化エネルギーを求めることは適当ではないと判断された。

第 3 章 応力緩和挙動に及ぼす アシル基の影響

炭素数の異なる 6種の直鎖脂肪酸を用いて長さの異なるアシル基を導入したエステル化木材を調製し、応力緩和挙動に及ぼすアシル基の影響について検討した。

3.1 実験方法

3.1.1 試片の調製

エステル化处理，エステル含量の定量は第 2章と同じ方法で行った。試片は、第 2章と同じ原木、部位から採取したものである。用いた脂肪酸はプロピオン酸、吉草酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸の 6種の脂肪酸である。以下の記述では、これら脂肪酸で処理されたプロピオニル化木材、バレリル化木材、カプロイル化木材、カプリル化木材、ラウロイル化木材、パルミトイル化木材をそれぞれPW, VW, COW, CW, LW, PAWと略称する。

エステル含量（EC）の定量は、重量増加率とアルカリケン化法によるケン化価から求める方法とで行った。重量増加率は第 2章に述べた方法で行った。ケン化価による方法は以下のとおりである。処理木材を木粉にしたのち、これに 0.4 N のKOH エタノール溶液を加え 30 ° Cで24時間ケン化する。これに、0.42 N のHCL を加え、1 時間後、0.2 N のKOH 水溶液で滴定し、ケン化価を求めた。このケン化価から松田ら³⁾の用いた次式でエステル含量を計算した。

$$EC = [(M \cdot (A - B)) / (1 - M \cdot A)] \cdot 100 \quad (1)$$

A: エステル化木粉のケン化価 (eq/g), B: 無処理木粉のケン化価 (eq/g),
M: 脂肪酸の木材に付加される部分の分子量

3.1.2 応力緩和の測定

第 2章で用いた測定システムを用い、同じ条件で測定を行った。

3.2 結果と考察

3.2.1 エステル化木材調製における脂肪酸の影響

各脂肪酸でエステル化した試片の処理に伴う変化を表3-1 に示す。なお、半径方向の寸法変化は測定していない。全体的傾向として、脂肪酸の炭素数が大きい程重量増加率（Wi），エステル含量（EC），寸法変化（DC）は増大する。

表3-1 粘弾性測定に用いた試片の性状

エステル化 木材 (略称)	導入側鎖 の炭素数 (n)	重量 増加率 (%)	エステル 含量 (%)	ケン化価 の増大 (eq/g)	接線方向の 寸法変化 (%)
プロピオニル化 (PW)	3	36.3	29.0	5.09×10^{-3}	12.5
バレリル化 (VW)	5	39.4	49.0	5.31×10^{-3}	18.9
カプロイル化 (COW)	6	57.4	57.8	5.84×10^{-3}	27.8
カプリル化 (CW)	10	83.4	99.1	6.44×10^{-3}	43.2
ラウロイル化 (LW)	12	81.7	85.7	4.68×10^{-3}	35.7
パルミトイル化(PAW)	16	100.1	89.8	3.76×10^{-3}	47.5

これは、導入されたアシル基の分子量、分子容が大きくなることによるのであろう。しかし、詳細に見るとLWのWi, EC, DC, は炭素数の増大にもかかわらずCWに比べ低下し、PAW も炭素数が16と大きいにもかかわらず、EC, DCの増加の度合は低い。この両脂肪酸のケン化価の増加を見ると他の脂肪酸に比べ明らかに低い値を示している。ケン化価の増加が導入されたアシル基の数を示す指標になることを考えると、このことはラウリン酸、パルミチン酸で処理されたエステル化木材は導入アシル基の数が少ないことを意味する。すなわち、分子量が大きく分子容が大きい脂肪酸では木材実質部への浸透が阻害されるためではないかと思われる。このことが、LW, PAW においてWi, EC, DCの低下ないしは増加の度合が低下した要因ではないかと考えられる。しかし、以下の考察では導入側鎖の分布、位置については無視し、いずれの処理材も均一にエステル化されているものとする。

3.2.2 応力緩和の温度依存性

図3-1～図3-3に処理した 6種のエステル化木材のうちPW, VW, PAW の 3種の緩和曲線を示した。図を概観すると、同一温度では緩和剛性率はPWからPAW へと低下していくことがわかる。また、各曲線の間隔がPWからPAW へと広がる傾

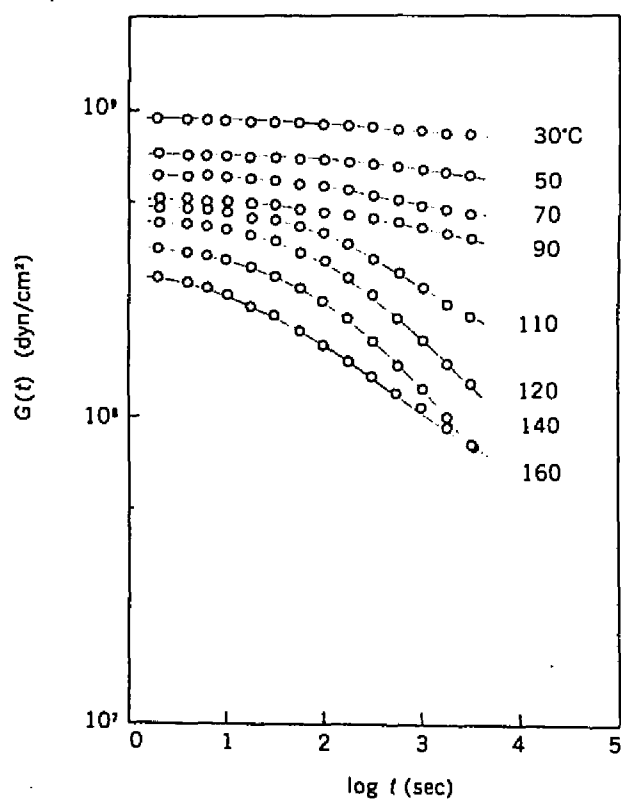


図3-1 プロピオニル化木材の緩和曲線

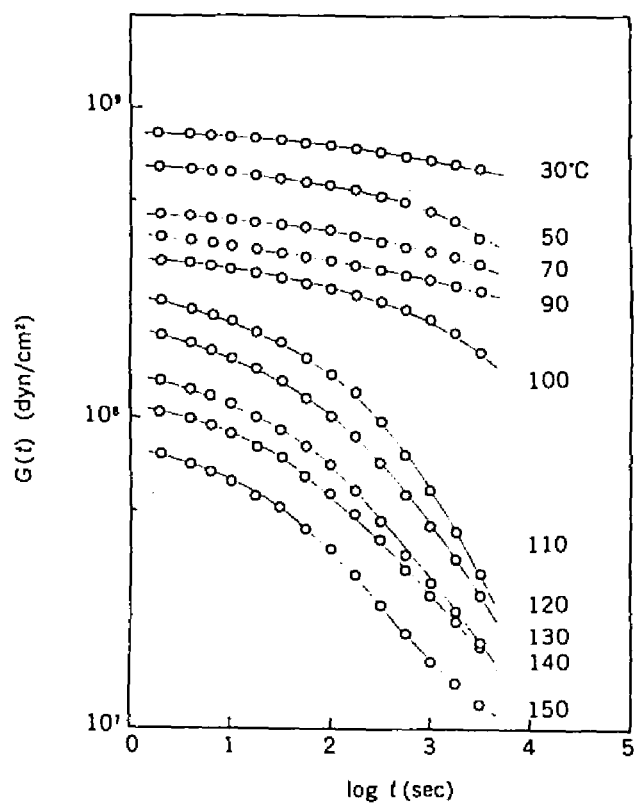


図3-2 バレリル化木材の緩和曲線

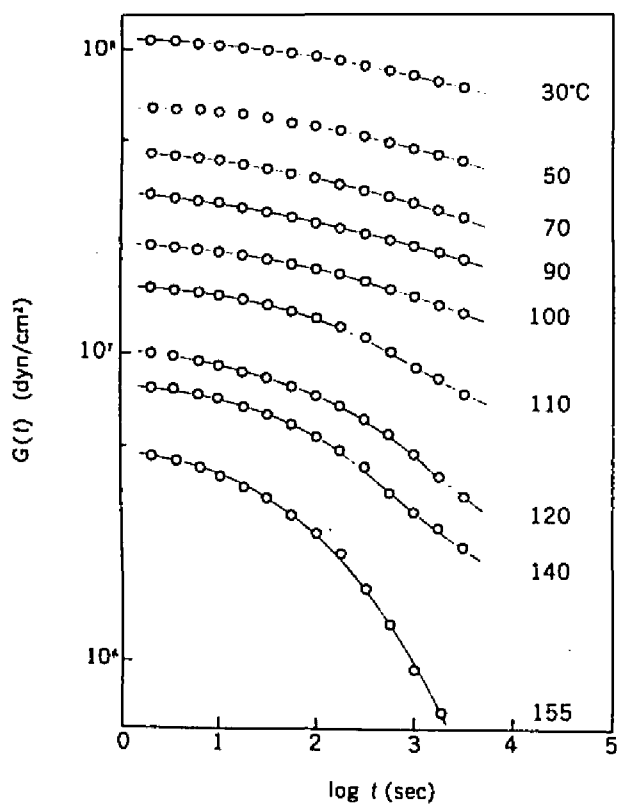


図3-3 バルミトイル化木材の緩和曲線

向があり、導入アシル基が大きくなる程温度依存性が大きくなることをうかがわせる。各々のエステル化木材の緩和挙動を見ていくと、PWは第2章、図2-1に示した無処理より幾分低い90°Cあたりまで平坦な緩和曲線を描き、110°C以上の温度でなだらかに低下する曲線を描く。これに対しVWはPWと同様に100°Cあたりまで平坦な曲線を示すが、110°C以上の温度域で著しい緩和を示した。図示していないがCOWもVWとほぼ同様な傾向であった。PAWでは緩和剛性率はVWに比べ低下するもののVWのような著しい緩和を示す温度域はなく、155°Cにおいて幾分大きな緩和を示すのみである。LWはこのPAWと同様な傾向であった。以上のようにエステル化木材の緩和挙動は導入アシル基の違いによって異なった。とりわけ、VWにおいて著しい緩和を示したことが特徴的であった。なお、PAWの155°Cにおいて、緩和剛性率がゴム状領域の指標である 10^6 (dyn/cm²)以下であるが、これは実質部の剛性の低下とともに、多孔構造の形態に歪が生じたことも関係しているものと考えられる。

図3-4、図3-5に各エステル化木材の10sec、 10^3 secにおける緩和剛性率の温度依存性を示す。図を概観すると緩和剛性率の絶対値は導入アシル基が大きいほど低下する傾向を示す。10secにおいて、温度上昇に伴う $G(10)$ の低下の程度は異なるものの、PW、LW、PAWはほぼ直線的な低下を示した。これに対し、VW、COWは100°C付近にわずかにショルダーを示す点で他と異なる。このショルダーは長いタイムスケールすなわち $G(10^3)$ でより明確となる。 10^3 secにおいてはショルダーはPWにも現れ、LW、PAWにもわずかながらショルダーは存在するようである。そして、全体的傾向としてショルダーはVWまでは明確になっていきそれ以上では、導入アシル基が大きくなるにつれ不明瞭になる。また、ショルダーの位置はPWからPAWへと次第に低温側に移行していく傾向がある。

こうした温度依存性の違いは以下のように理解される。本実験に用いた脂肪酸は全て直鎖状である。また、表3-1に示したケン化価の増大におけるばらつきが無視でき、同程度にエステル化されていると考えるならば、各エステル化木材の相違は導入されたアシル基の炭素数の違いだけである。したがって、緩和挙動、温度依存性の違いは、導入されたアシル基の長さ、大きさに起因するものと考えるのが妥当である。木材がエステル化されたとき、木材成分分子鎖のOH基がアシル基に置換されることで分子鎖同士の相互作用は弱められる。例えば、第2章で述べたようにセルロースでは水素結合の形成が阻害され、主鎖間の相互作用は低下する。このとき、側鎖であるアシル基の大きさは主鎖である木材成分分子主鎖の易動性に影響を与える。すなわち、大きなアシル基が導入されている場合、木材成分分子鎖のゆるみは小さなアシル基が導入されている場合よりも大きく、分子鎖の運動はより容易になっている。図3-5におけるショル

ダーの低温側への移行はこのことによると考えられる。これに関連して、師岡ら³³⁾ はプロピオネートからカブレートまでのセルロースアシレートの動的粘弾性測定を行い室温以上の温度域で動的弾性率が、導入アシル基が大きくなる程低下し、ショルダー（原著では T_0 ）が低温側へ移行することを報告している。また、則元⁴⁴⁾ は、アセチル化からバレリル化までのアシルオキシオリゴキシエチレンエーテル化木材フィルムの動的粘弾性測定において同様の結果を得ている。そして、低温側への移行に関して、アルキル基の大きさが増すことで双極性エステル基の相互作用が減じ主鎖を動き易くしているためであると推察している。

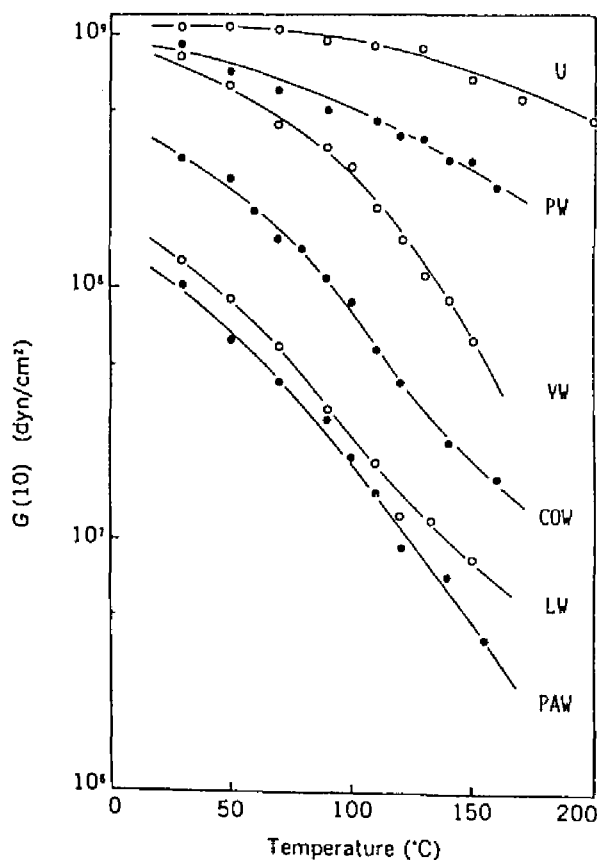


図3-4 エステル化木材の緩和剛性率（10秒）の温度依存性に及ぼす導入アシル基の影響

U:無処理, PW:プロピオニル化木材, VW:バレリル化木材,
COW:カプロイル化木材, LW:ラウロイル化木材,
PAW:バルミトイル化木材

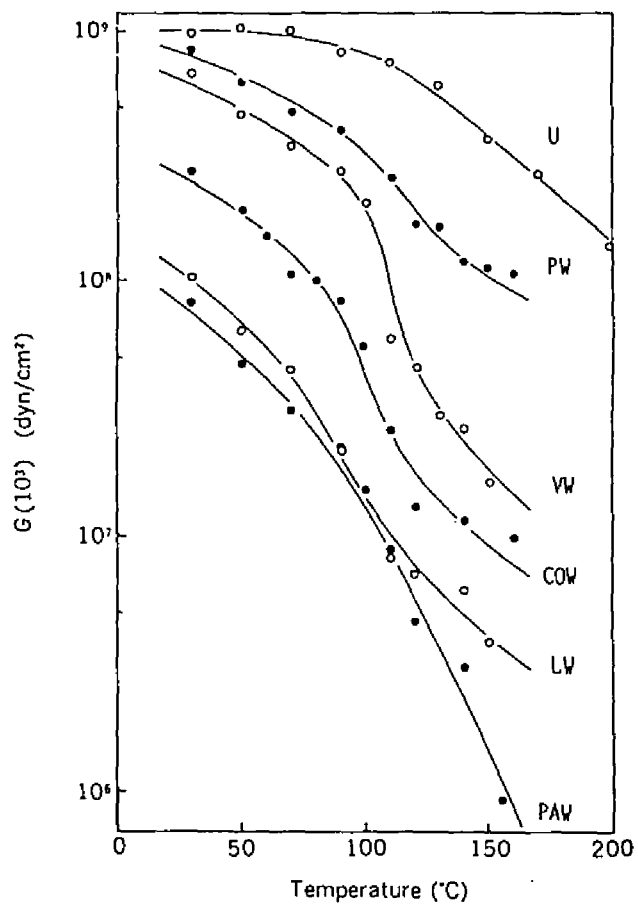


図3-5 エステル化木材の緩和剛性率（ 10^3 秒）の温度依存性に及ぼす導入アシル基の影響

図中の記号は図3-4 参照

3.2.3 緩和時間の分布

図3-1～図3-3の 3種のエステル化木材の緩和曲線からAlfreyの近似で求めた緩和スペクトルを図3-6～図3-8に示す。なお、ここでは温度変化によるスペクトルの形状の変化を検討する。

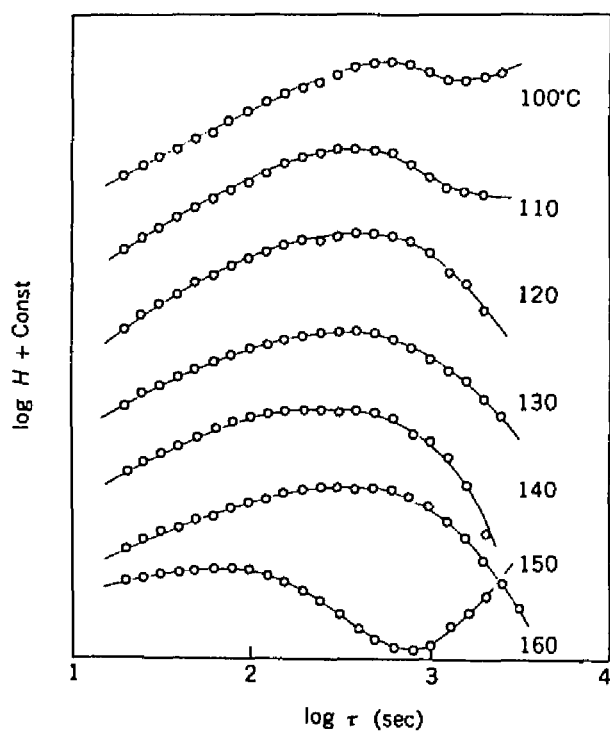


図3-6 プロピオニル化木材の緩和スペクトル

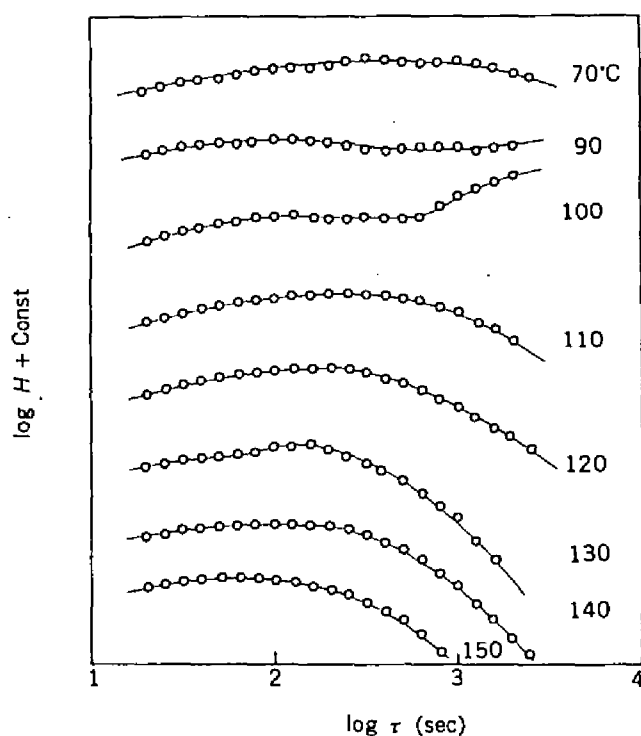


図3-7 バレル化木材の緩和スペクトル

PWでは、110°Cまではピークのさらに長時間側に平坦域が残り、この部分が120°Cで認められなくなる。120～150°Cではスペクトルの形状はほぼ類似し、ピークはわずかに短時間側に移行する傾向を示した。そして、160°Cでピークは大きく短時間側に移行するとともに長時間側に新たな平坦部が認められた。VWでは、90°Cまではスペクトルの形状は平坦で100°Cで長時間側にショルダーが現れた。110°C以上では長時間側の分布が次第になくなる傾向がみられた。

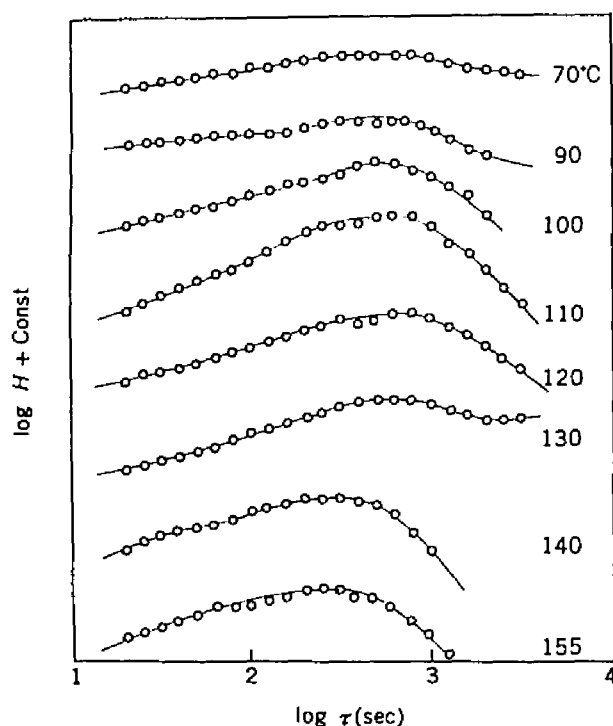


図3-8 パルミトイル化木材の緩和スペクトル

PAWでは、70～110° C では温度の上昇に伴いピークが次第に明瞭となり、逆に110～130° C ではブロードになった。この温度範囲ではピークの位置はほとんど不変であった。140° C以上では長時間側の分布がなくなりピークも短時間側に移行する傾向が見られた。緩和スペクトルはこのように複雑な温度変化を示し、単に温度の上昇に伴ってピークが短時間側に移行するといった傾向は示さなかった。これは、第2章で述べたように複数の緩和過程が関与していることによるものであろう。

3.2.4 アシル基炭素数の影響

以上の結果から、緩和挙動の変化はアシル基炭素数の違いによるものであると考えられる。そこで、導入アシル基炭素数の増大に伴う緩和剛性率の変化について検討する。

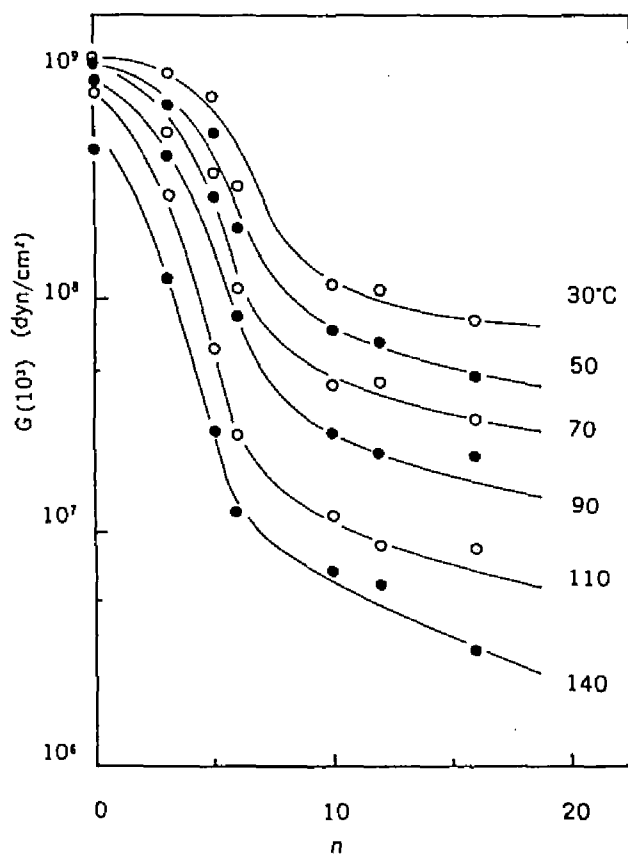


図3-9 導入アシル基炭素数と緩和剛性率 (10^3 秒) との関係

図3-9 に導入アシル基の炭素数 n と 10^3 sec の緩和剛性率 $G(10^3)$ との関係を示した。図から明らかなように、 $30 \sim 90^\circ \text{ C}$ の温度では $n=6$ あたりで $G(10^3)$ が急激に低下し、それ以上の温度ではより少ない炭素数で低下する傾向を示した。これは、 $n=6$ 前後で木材成分分子鎖の相互作用が大きく変化することを示唆している。したがって、木材成分分子鎖の相互作用の低下は、ある大きさ以上の側鎖を導入することが必要なのではないかと考えられる。また、 $G(10^3)$ は炭素数の小さい場合 n の増加と共に急激に低下するが、 $n=6$ 以上ではゆるやかな低下を示した。師岡ら³³⁾ は前述のセルロースアシレートについての報告で、 $n=6$ までは導入アシル基の炭素数の増大に伴いショルダーが低温側に移行するが、それ以上の炭素数では移行せず一定になることを示している。さらに、融点と炭素数との関係においても $n=6$ 以上では融点がほぼ一定になることを見いだしている⁵⁰⁾。師岡らのエステル化法は本研究と同じTFAA法であるが、従来の方法でも類似の結果が得られている。Malmら⁽¹⁷⁾ は、酸塩化物-ピリジン法で再生セルロースを完全エステル化し、その性状を調べている。Malmらの報告によれば、融点は $n=6$ あたりまでは急激に低下するが、 $12 \geq n > 6$ ではほぼ一定、 $n > 12$ からわずかに上昇傾向が認められている。このことは、処理法に関係なく、導入アシル基の炭素数が分子鎖の相互作用に関与していることを示唆する。これに関して、詳細には第5章で述べるが、動的測定において、側鎖分散のピーク位置は $n=6$ あたりまでは低温側に移行し、それ以上の炭素数の側鎖では逆に高温側に移行する結果が得られた。こうした結果を考えあわせると、図3-9における $n=6$ 以上の平坦な領域は側鎖同士の相互作用が生じたためではないかと考えられる。

第 4 章 動的粘弾性挙動に及ぼす エステル含量の影響

異なるエステル含量のカブリル化木材、プロピオニル化木材を調製し、動的粘弾性挙動に及ぼすエステル含量の影響を検討し、材内に導入された側鎖の運動、木材成分分子主鎖の運動について考察を加えた。

4.1 実験方法

4.1.1 試片の調製

供試材は第 2 章、第 3 章と同一の原木を用いたが、試片を採取した部位は異なる。エステル化木材の調製法は第 2 章と同じである。セルロースカブレートの調製は口紙を用いて、カブリル化木材の調製に準じて行った。

4.1.2 動的粘弾性の測定

測定装置はネジリ自由減衰測定装置 (1100-AD, 株式会社レスカ製) を用いた。測定手順は以下のとおりである。あらかじめ絶乾にした試片をセットしたのち、たるみを除くため上下チャックを動かし約 0.3g の張力を与え固定した。低温での結露防止のため、試片セット後密閉し脱気と乾燥空気導入をくりかえしたのち、脱気を 30 分間連続して装置内を真空にした。次に、装置の冷却タンクに液体窒素を導入し、 -150°C 付近まで冷却されたことを確認したのち測定を開始した。なお、脱気は測定終了まで連続して行った。測定温度範囲は $-150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度は $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。周期は、ほぼ $2 \sim 10\text{sec}$ であった。

動的測定から得られる動的剛性率 G' 、動的損失 G'' は、自由減衰法の場合次のように計算される^{7,4)}。一般に、振動系の運動方程式は次のように表される。

$$M \cdot d^2 \theta / dt^2 + \eta' / A \cdot d \theta / dt + G' / A \cdot \theta + K_p \cdot \theta = F(\omega) \quad (1)$$

M : 付加慣性のモーメント, G' : 動的剛性率, η' : 動的粘性率,

K_p : ピアノ線のネジリ定数, θ : 角度変化, t : 時間,

ω : 角振動数, $F(\omega)$: 外力, A : 形状因子

自由減衰の場合は、(1) 式において $F(\omega)=0$ である。したがって、運動方程式は下式となる。

$$M \cdot d^2 \theta / dt^2 + \eta' / A \cdot d \theta / dt + G' / A \cdot \theta + K_p \cdot \theta = 0 \quad (2)$$

ここで、

$$2\varepsilon = \eta' / (A \cdot M), \quad n^2 = G' / (A \cdot M) + K_p / M \quad (3)$$

とおき、一定角度ねじった後はなすという自由減衰振動の初期条件 $\theta = \theta_0$ のも

とで(2)式を解くと、下式となる。

$$\theta = \theta_0 \cdot \operatorname{cosec} \xi \cdot \sin((n^2 - \varepsilon^2)^{1/2} \cdot t + \xi) \cdot \exp(-\varepsilon \cdot t) \quad (4)$$

ここで、 $\tan \xi = (n^2 - \varepsilon^2)^{1/2} / \varepsilon$ である。 θ は、周期 T で指数関数的に減少する。

周期は下式で与えられる。

$$T = 2\pi / (n^2 - \varepsilon^2)^{1/2} \quad (n \neq \varepsilon) \quad (5)$$

ここで、対数減衰率を次のように定義する。

$$\ln(\theta_1 / \theta_3) = \ln(\theta_3 / \theta_5) = \dots = \ln(\theta_2 / \theta_4) = \ln(\theta_4 / \theta_6) \dots = \Delta \quad (6)$$

(4)より、

$$\Delta = \varepsilon \cdot T \quad (7)$$

Δ と T は、測定によって、得られる量である。ここに、

$$\omega^2 = (2\pi / T)^2 = n^2 - \varepsilon^2 \quad (8)$$

であるから、 n^2 、 ε は下式で求められる。

$$n^2 = (4\pi^2 + \Delta^2) / T^2, \quad \varepsilon = \Delta / T \quad (9)$$

また、

$$G'' = \omega \cdot \eta' \quad (10)$$

である。したがって、(3)、(9)、(10)から G' 、 G'' は下式で計算される。

$$G' = ((4\pi^2 + \Delta^2) \cdot M / T^2 - K_p) \cdot A \quad (11)$$

$$G'' = 4\pi \cdot \Delta \cdot M / T^2 \cdot A \quad (12)$$

形状因子 A は、矩形断面では、

$$A = 3L / (a \cdot b^3 \cdot f(a/b)) \quad (13)$$

ここで、 a 、 b は試片断面の短辺と長辺、 L は長さ、 $f(a/b)$ は a/b の関数である。測定試片の断面形状は、 a/b がほぼ 0.1 と微小であるが、この場合 $f(a/b)$ はほぼ 1 となる。

表4-1 粘弾性測定に用いた試片の性状

カブリル化木材			プロピオニル化木材			無処理木材	
重量増 加率 (%)	接線方向の 寸法変化 (%)	記号	重量増 加率 (%)	接線方向の 寸法変化 (%)	記号	重量増 加率 (%)	記号
4.0	1.1	CW-1	9.6	3.2	PW-1	0	U
13.5	2.8	CW-2	20.1	7.4	PW-2		
29.5	8.6	CW-3	23.7	8.2	PW-3		
51.0	18.1	CW-4	27.2	9.9	PW-4		
80.6	41.7	CW-5					

4.2 結果と考察

4.2.1 温度分散

表4-1 に本実験に用いた異なるエステル含量のカプリル化木材，プロピオニル化木材の性状を示した。なお，半径方向の寸法変化は測定していない。以下の記述では，表中の記号で試片を略称し，さらにカプリル化木材をCW，プロピオニル化木材をPWと総称する。

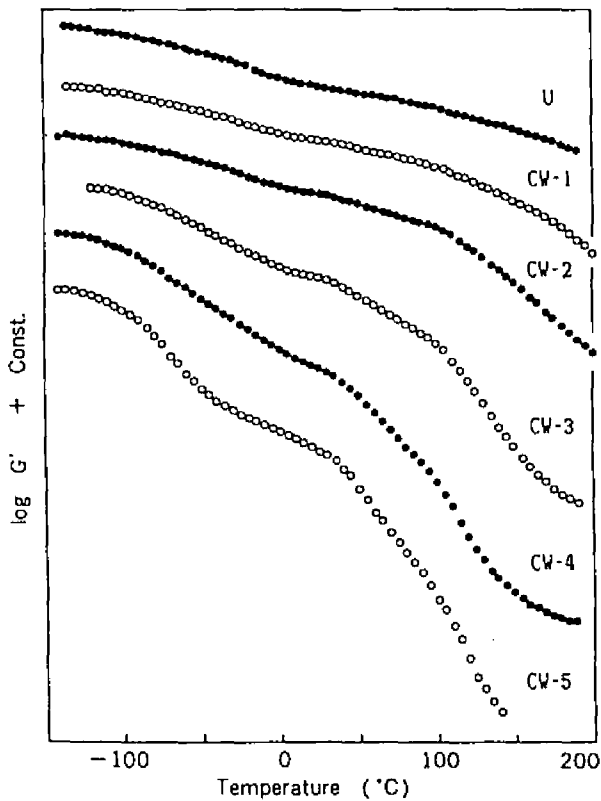


図4-1 カプリル化木材の動的剛性率 G' の温度依存性に及ぼすエステル含量の影響

図中の記号は表4-1 参照

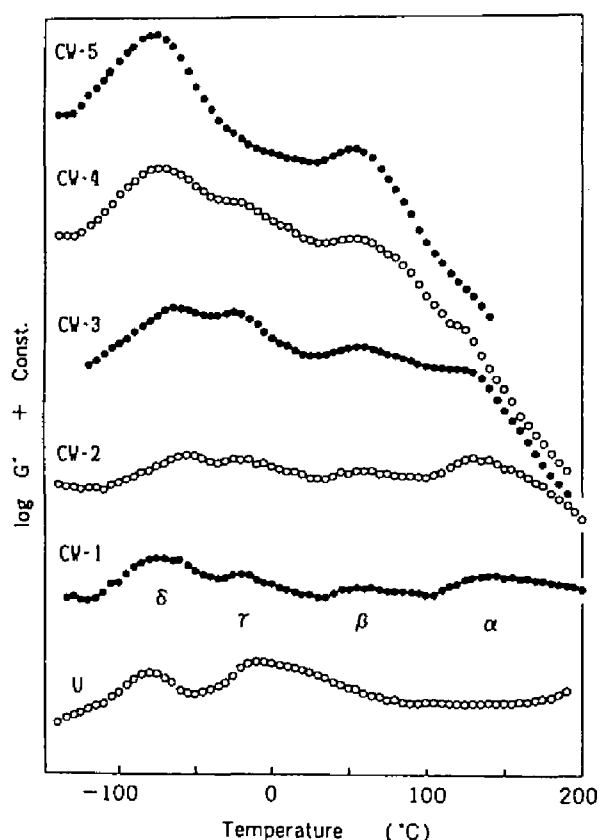


図4-2 カプリル化木材の損失剛性率 G'' の温度依存性に及ぼす
エステル含量の影響

図中の記号は表4-1 参照

CWの測定結果の概略を図4-1，図4-2 に示した。 $\log G'$ は温度の上昇とともに減少し，低下の度合は重量増加率 W_i の増大にともない大きくなり，段階的低下を示した。また， W_i が増大するにつれて $-100 \sim -50^\circ \text{C}$ の低下が大きくなるとともに， 120°C 付近のショルダーは次第に不明瞭となり，CW-5では認められなかった。CW-3，CW-4では第2章の応力緩和の結果と同様， 150°C 以上で平坦域を示した。他方， G'' は図4-2 から明らかなようにCW-5を除いて4個の分散が認められた。これらの分散は，ほぼ 130 ， 60 ， -20 ， -70°C 付近にあり， W_i の増大に伴い次第に系統的に変化していることから，各分散はそれぞれ同一の緩和過程に基づくものと考えられる。そこで，4個の分散を高温側から α ， β ， γ ， δ とする。ただし，後述のようにCW-1の最も低温側の分散は δ ではない。

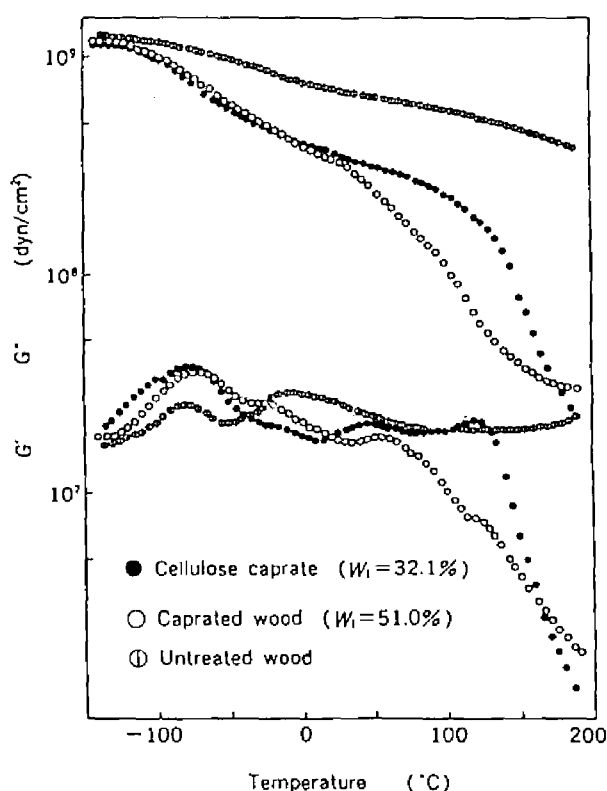


図4-3 無処理木材，セルロースカブレートとカブリル化木材
の動的剛性率 G' ，損失剛性率 G'' の温度依存性

低い W_i に認められる4個の分散は、師岡ら³⁵⁾の結果と異なるものである。それによると、 -150°C 以上で認められた $\tan\delta$ の分散は、 $-60, 70^{\circ}\text{C}$ の2個である。そこで、図4-2の4個の分散の帰属を検討した。4個の分散がセルロースに基づくものであるのか、あるいは木材中の他の成分に基づくものであるのかを確かめるために低い W_i のセルロースカブレート（以下CC）を調製し、CWとの比較を行った。結果を図4-3に示す。CCの W_i は32.1%である。図4-2から明らかなように師岡らの結果とは異なり、低い W_i ではCCも4個の分散を有することがわかる。CCの各分散の温度位置はCWにほぼ一致することから、CWの4個の分散がカブリル化処理によって材内に生成したCCに基づくものであると考えられる。なお、図4-3の G' が第2章の図2-8の緩和剛性率と比較して低い値を示しているが、これは、第1章で述べたように両者の試片の採取部位の違いによるものと思われる。

4.2.2 α , β 緩和過程

α , β の分散がどのような運動に基づくのかについて検討する。図4-4 に α , β の分散をスケールアップして示した。 α は W_i の増大に伴い低温側に移行し、ピークの高温側の広がりや減じながら次第に不明瞭となり、CW-5では消失した。他方、 β は W_i の増大に伴いわずかながら低温側に移行し、分散の幅が広がる傾向を示した。 α , β は前述のようにCCが関与した分散である。このうち β は、師岡ら^{33), 35)} のCC, CWのフィルム成型物の結果との比較から、CW中のCC主鎖のミクロブラウン運動に基づくものと考えられる。したがって、 β より高温側に位置する α は運動がより拘束された領域のCC主鎖の運動に基づくものではないかと考えられる。このような領域として考えられるのは、セルロースの結晶領域あるいは水素結合が密に形成されている領域である。

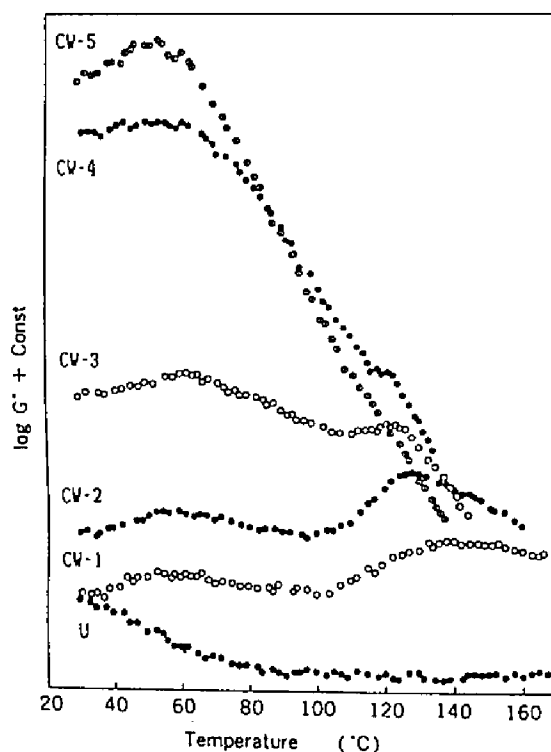


図4-4 カプリル化木材の損失剛性率 G'' の温度依存性に及ぼすエステル含量の影響

図中の記号は表4-1 参照

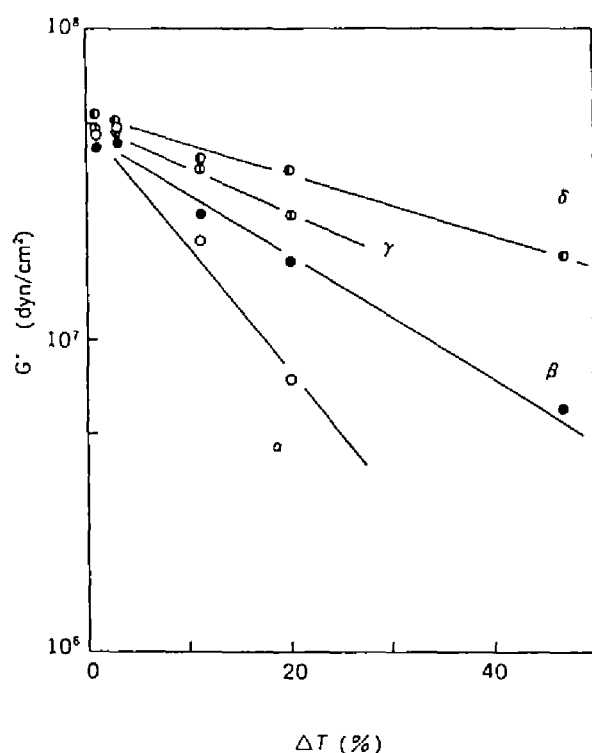


図4-5 各分散のピーク値と寸法変化（接線方向）との関係

単一成分系の主鎖の拘束状態が異なる2領域の粘弾性挙動に関しては、結晶性合成高分子に関する高柳ら^{51), 52)}の報告がある。そこで、これに準じて α 、 β の分散強度、温度位置について調べた。本実験では結晶化度についての知見を得ていないので、 W_i の変化に対する分散強度、温度変化を検討した。これは、第2章で述べたように W_i の増大が運動の拘束された領域を減じる方向に作用すると考えられることから妥当であると考えられる。ところで、処理試片は W_i の増大で著しい寸法変化を示したが、木材の高次構造のこうした変化は粘弾性挙動、誘電挙動に影響を与えることが知られている^{53) - 56)}。本実験においても、図4-5に示すように分散強度と処理に伴う接線方向の寸法変化との関係は、山田⁵⁵⁾、則元ら⁵⁶⁾の報告と同様な結果を示した。このように材の膨潤は G' の

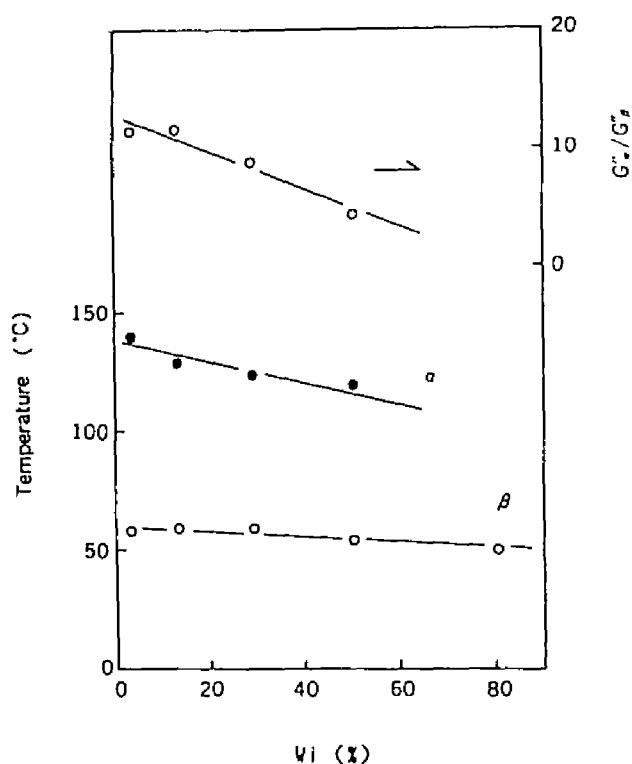


図4-6 分散 α 、 β のピーク温度と分散強度の比に
及ぼすエステル含量の影響
Wi：重量増加率

分散に影響を与えるため、異なるWiの α 、 β の絶対値は直接比較できない。そこで α 、 β の分散強度の比(R_a)の変化に着目し、2つの分散の関連性を確かめた。結果を図4-6に示す。 R_a はWiの増大に伴って直線的に減少し α 、 β が互いに関係していることを示唆した。すなわち、 β の分散強度の増大に伴い α の分散強度が低下する傾向が認められる。温度位置は、 α 、 β とも直線的に低温側に移行し、 α の移行が比較的大なのに対し、 β のそれはわずかであった。分散強度、温度位置の移行のこのような結果はアイソタクチックポリプロピレン

に関する高柳ら^{5,2)}の結果に類似したものであることから、モデル的には結晶領域 C と非晶領域 A とがそれぞれ独自の緩和過程をもち、AC 並列結合的特性が大であると考えられる。以上のことから、 α 、 β はそれぞれ木材中の拘束された領域、拘束のゆるい領域の CC の運動に基づくものではないかと推察される。

次に、 α の消失の要因について考える。前述のように、 α は木材中の分子鎖の運動がより拘束された領域の CC に基づくものと考えられる。したがって、 α の不明瞭化は、運動がより拘束された領域の減少を示唆する。このことは、ピークが不明瞭になるに伴って、分散温度の位置が大きく低温側に移行することからも支持される。このように、 α が不明瞭になることは、 W_i の増大に伴う拘束領域の減少として一応理解される。しかし、消失は説明できない。 α の消失は、木材の完全非晶化を意味するからである。 α がほとんど消失するのは CW-4 からであり、その重量増加率は 51.0 % である。この処理で、完全非晶化されているとは考えにくい。故に、 α の消失は完全非晶化によって生じたものではないと思われる。ここで、 β に着目すると、図 4-4 あるいは図 4-6 からわかるように、 β は W_i の増大で分散強度が大きくなるとともに幅広くなる。しかも、 α の低温側への移行に比べその移行は少ない。このことから、 W_i の増大に伴って β の分散の裾野が α を覆ったことも考えられる。しかも、 α の分散強度は W_i の増大で低下する。以上のことから、 α の消失は α の分散強度の減少と β の分散の裾野が覆ったことに基づくことによって生じた見かけ上のものであると考えられる。

α は図 4-4 からわかるように、低い W_i では α のピークの高温側に広がりを持ち、もうひとつの分散が存在することをうかがわせる。第 5 章で述べるように、同程度にエステル化された木材では、導入アシル基の炭素数が少ない場合には多くの分散を示し、アシル基の炭素数の増大に伴い高温側の分散から次第に消失する。そこで、直鎖状アシル基を導入して得たエステル化木材のうち 150° C 以上の温度域に明瞭な分散を示した PW について、 W_i を変化させて動的粘弾性挙動を調べ CW の結果と比較し、 α の高温側の広がりについて検討した。PW の結果を図 4-7 に示した。PW は 60° C 付近と 100~180° C の幅広い分散を有し、後者は低い W_i でさらに 2 つの分散から成ることを示した。PW、CW 両者の比較から、PW の 60° C、130° C 付近の分散は CW のそれぞれ β 、 α に対応し、最も高温側にある分散は CW の α の高温側の広がりに対応するものと思われる。この分散は、温度位置から考えて α よりさらに運動が拘束されるような微細構造をもつ部分に基づくものと考えられる。木材中でこうした構造が考えられる成分はリグニンである。したがって、CW における α の高温側の広がりには木材中のリグニンが関与しているのではないかと考えられる。

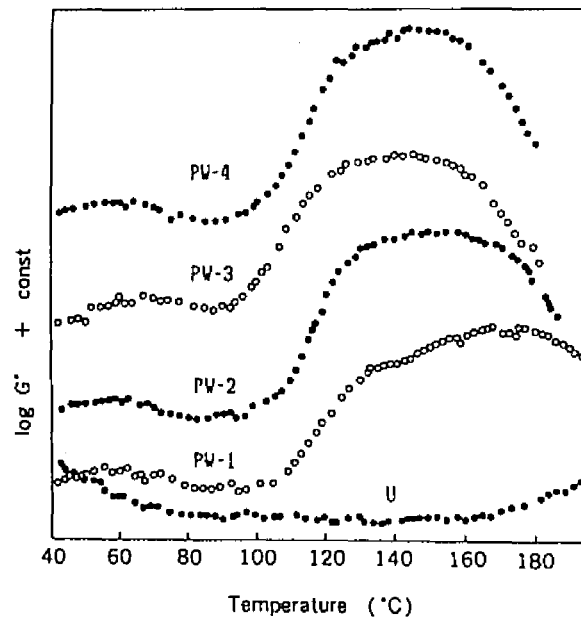


図4-7 プロピオニル化木材の損失剛性率 G'' の温度依存性に及ぼすエステル含量の影響

図中の記号は表4-1 参照

4.2.3 γ , δ 緩和過程

図4-8 にCWの γ , δ の分散を示す。まず δ を検討する。 δ はWiの増大でCW-1を除き低温側へ移行し、 γ と比較するとその強度は大きくなる傾向がみられる。

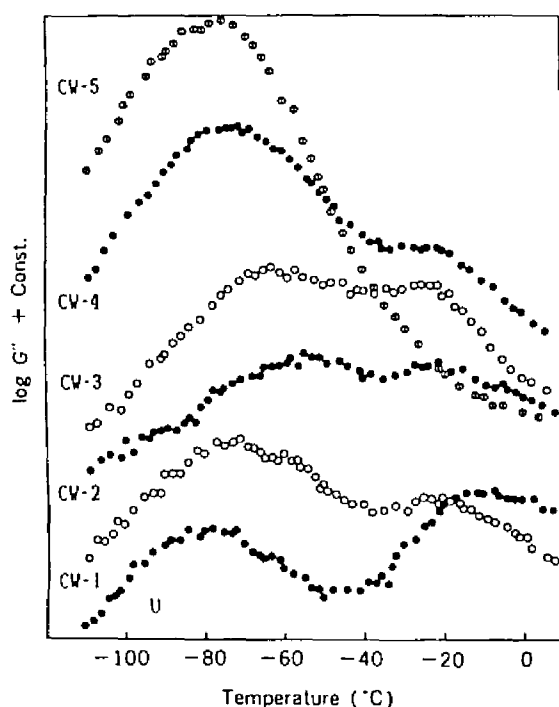


図4-8 カプリル化木材の損失剛性率 G'' の温度依存性に及ぼすエステル含量の影響

図中の記号は表4-1 参照

その中で、CW-1はCW-2より低いWiであるにもかかわらず低温側へ移行し他のCWと異なった。しかし、CW-1, CW-2の δ を詳細に見るならば、不明瞭ながらもにショルダーが認められ、この分散が2つの分散から成ることがわかる。図から、CW-1は-75°Cのピークのほかに-55°Cにショルダーを示し、CW-2は-55°Cのピークのほかに-75°Cにショルダーを示す。CW-1の低温側のピーク、CW-2の低温側のショルダーの温度位置は無処理材の-80°Cのピークにほぼ一致する。

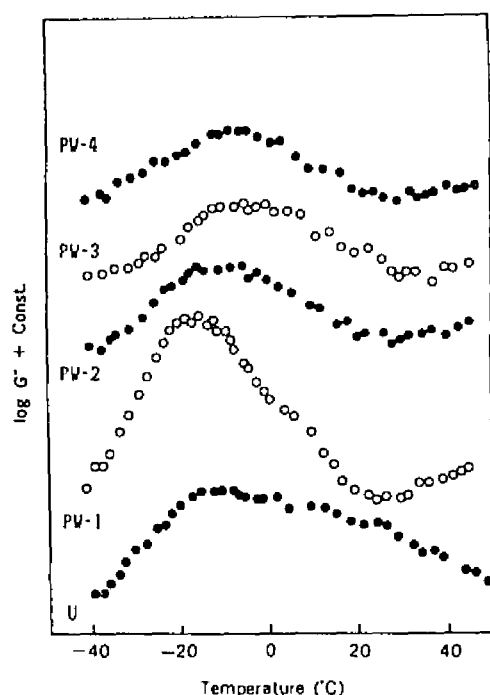


図4-9 プロピオニル化木材の損失剛性率 G'' の温度依存性に及ぼすエステル含量の影響

図中の記号は表4-1 参照

すでに、師岡ら³⁵⁾が報告しているように、CWフィルムは $\tan \delta$ の分散として -70°C にカプリル基の分散を示し、また、無処理材は -80°C にメチロールの分散を示すことが知られている^{57), 58)}。さらに、セルロースのエステル化反応ではピラノース環の2, 3, 6位のOH基がアタックされ、とりわけ6位のOH基、すなわちメチロール基がアタックされやすいことが知られている¹⁴⁾。したがって、CW-1, CW-2のような低いWiでは導入されたカプリル基と残余のメチロール基との2つの側鎖に基づく分散が現れることが考えられる。すなわち、CW-1, CW-2の低温側の分散はメチロールの運動、高温側の分散はカプリル基の運動によるものではないかと考えられる。以上のことから、CW-1の δ は -55°C のショ

ルダである。したがって、 δ は W_i の増大に伴い低温側に移行するといえる。この δ の低温側への移行は W_i の増大でメチロール基の分散が減じることから考えて、メチロール基がカプリル化されてより大きな側鎖が導入されたため主鎖間隙が広げられ、側鎖自体の運動が容易になったためであろうと考えられる。

γ は、 W_i の大小にかかわらずピーク位置は移行せず他の分散と異なった。さらに、 W_i の増大で δ と比較して小さくなる傾向が見られた。 γ の温度位置は、 -20°C で、無処理材の -10°C の分散、すなわち木材成分に水が関与した局所的運動に基づくと考えられている分散^{57), 58)}に比較的近く、両者が同じ緩和過程であることが考えられる。そこで、PWの同じ温度域の分散を調べた。図4-9にPWの γ の結果を示した。PWの場合、PW-2, PW-3, PW-4は W_i があまりはなれていないため分散の形状に大きな違いはない。これに対し、最も W_i が低いPW-1は他と異なりシャープな分散を示し、 -15°C のピークの外に 10°C にショルダーが認められる。すなわち、この分散は2つの分散から成っている可能性がある。その温度位置から考えて、ひとつは無処理に見られるものであり、他はプロピオニル化したことによるものではないかと考えられる。こうしたPWの結果からみて、CWの γ も2つの分散が重なっていることが考えられる。しかしながら、PW, CWのエステル化によって生じる独自の分散がどのような緩和過程によるのかについては明らかにできなかった。

第 5 章 動的粘弾性挙動に及ぼす アシル基の影響

異なる 7 種の直鎖状アシル基を導入したエステル化木材の動的粘弾性挙動を測定し、導入アシル基の炭素数の増大に伴う挙動の変化を調べるとともに、その要因について検討した。

5.1 実験方法

5.1.1 試片の調製

試片は第 4 章と同じ原木、部位から採取した。試片調製は第 2 章と同様に行った。調製した試片は、アセチル化、プロピオニル化、バレリル化、カプロイル化、カブリン化、ラウロイル化、パルミトイル化の 7 種のエステル化木材である。これらエステル化木材を各々、AW, PW, VW, COW, CW, LW, PAWと略称する。

5.1.2 動的粘弾性の測定

第 4 章と同様の手順、方法で行った。

5.2 結果と考察

5.2.1 温度分散

図5-1 に無処理材と炭素数が $n=2$ から $n=16$ までの各アシル基を導入したエステル化木材の G' の温度依存性を示した。図は、木材実質 1g 当たりほぼ同じモル数の側鎖が導入されたものについて示した。表5-1 に、図示した試片の性状を示す。なお、半径方向の寸法変化は測定していない。図を概観すると、 n の増大とともに温度上昇に伴う G' の低下が大きくなり、PAW では -50°C 以上でほぼ直線的に低下することがわかる。 0°C 以上の温度域では、AW, PW が 100°C と 150°C 付近に 2 つショルダーを示すのに対し、VW, COW では 150°C 付近のショルダーが消失しており 100°C にのみショルダーを示した。さらに、CW, LW では 100°C 付近のショルダーも消失し、 50°C 付近にショルダーを示した。以上の結果を n で見ると、 n の増大に伴い高温側のショルダーから次第に消失していくといえる。他方、 0°C 以下の温度域では、AW, PW には明瞭なショルダーはなく G' は漸減した。VW, COW は -100°C 付近にわずかにショルダーを示した。これに対し、CW, LW, PAW ではそれぞれ -100°C 、 -80°C 、 -50°C 付近に明瞭な

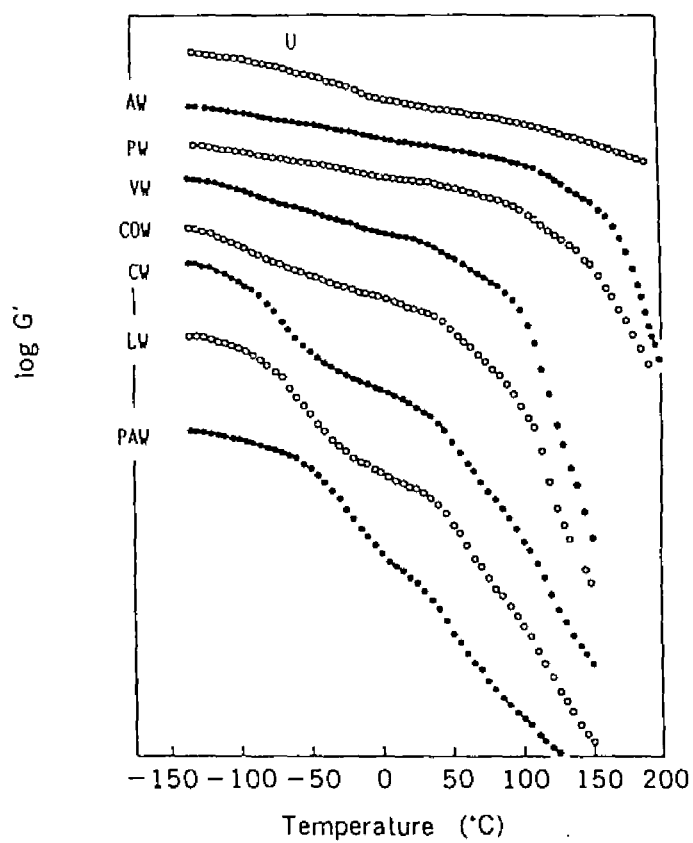


図5-1 動的剛性率 G' の温度依存性に及ぼす導入アシル基の影響

U: 無処理, AW: アセチル化木材, PW: プロピオニル化木材,
 VW: バレリル化木材, COW: カプロイル化木材, CW: カプリル化木材,
 LW: ラウロイル化木材, PAW: パルミトイル化木材

表5-1 粘弾性測定に用いた試片の性状

エステル化 木材 (略称)	導入側鎖 の炭素数 (n)	重量増加率 (%)	モル増加率* (mol/g)	接線方向の 寸法変化 (%)
アセチル化 (AW)	2	19.6	4.55×10^{-3}	6.5
プロピオニル化 (PW)	3	23.7	4.15×10^{-3}	8.2
バレリル化 (VW)	5	51.6	6.06×10^{-3}	24.8
カプロイル化 (COW)	6	58.0	5.85×10^{-3}	27.0
カプリル化 (CW)	10	80.6	5.19×10^{-3}	41.7
ラウロイル化 (LW)	12	81.9	4.47×10^{-3}	34.6
バルミトイル化 (PAW)	16	90.3	3.77×10^{-3}	42.5

*: 木材実質 1 g 当りに導入された側鎖のモル数

ショルダーが認められ、n の増大で高温側に移行した。このように、G' は n の増大に伴い高温側のショルダーから次第に消失していくとともに -100~-50° C にあるショルダーが明瞭になる傾向を示した。

図5-2, 図5-3 に G'' の温度依存性を示した。G'' は G' の変化に対応していくつかの分散が認められ、n の増大に伴い系統的に変化した。最も多く分散を示す AW, PV の分散を高温側から α' , α , β , γ , δ とする。各分散の変化は次のとうりであった。図5-2 に示した低温域 G'' の変化を見ると、n の増大に伴い δ はブロードな形状から比較的シャープな形状へと変化し、 γ は消失していくことがわかる。 δ の温度位置は、n=5 の VW までは低温側へ移行し n=6 以上では高温側へ移行する傾向を示した。この COW から PAW への移行は著しく大であった。なお、AW の δ と著しくはなれた PAW の -35° C の分散が同じ緩和過程に基づくものであるとすることは、分散の形状、移行の系統的変化から妥当であると思われる。他方、図5-3 に示すように、高温域の G'' の変化は δ 程の著しい移行を示さなかったが、分散の形状の変化は特徴的であった。AW, PW は、この温度域で α' , α , β の 3 つの分散を示し、分散の形状は類似した。PW は AW に比べ幾分

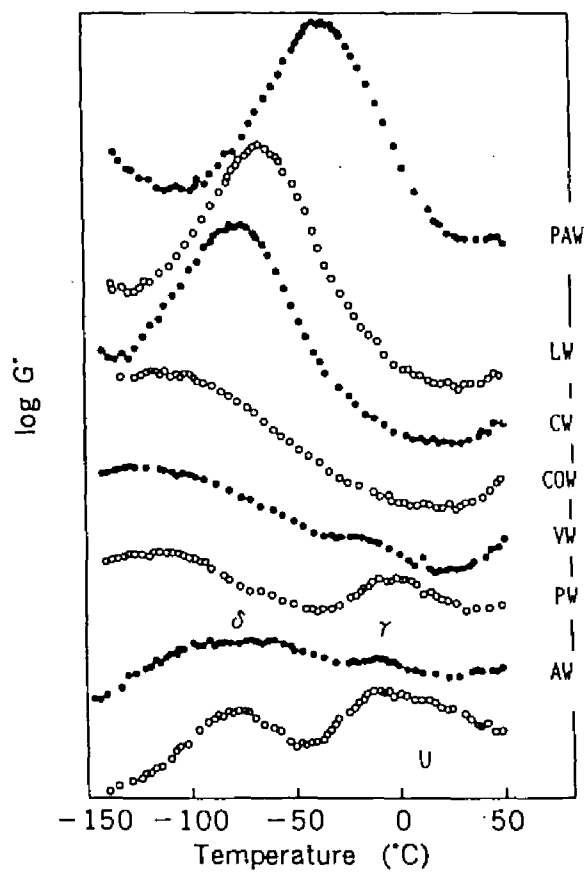


図5-2 損失剛性率 G'' の温度依存性に及ぼす導入アシル基の影響

図中の記号は図5-1 参照

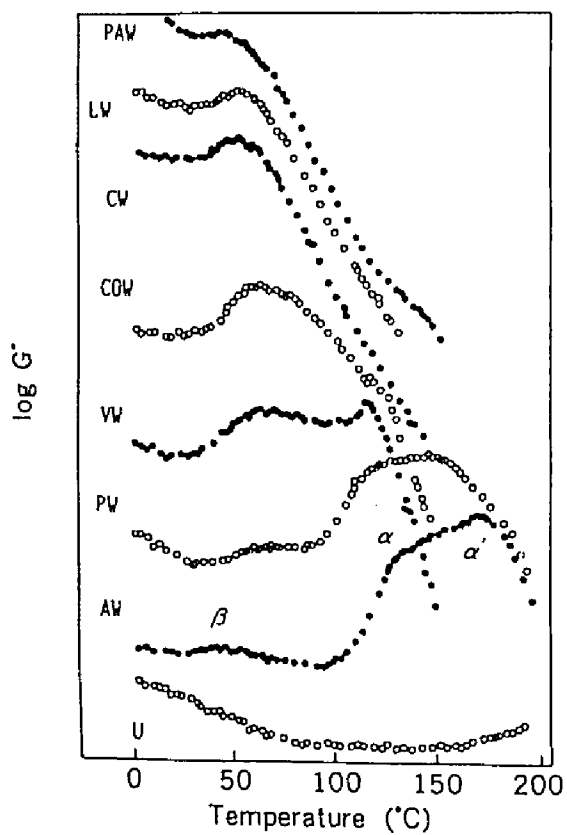


図5-3 損失剛性率 G'' の温度依存性に及ぼす導入アシル基の影響

図中の記号は図5-1 参照

低温側へ移行した。AW, PWに認められたこれら 3つの分散は、 n の増大で大きく変化した。 n の増大に伴い、まず α' が消失し (VW), 次いで α が不明瞭になり (COW), 最終的には β のみとなった (CW, LW, PAW)。この α' , α が消失していく過程で β の分散強度は α に比べて大きくなる傾向を示した。また、これら分散は n の増大で、いずれも低温側へ移行した。

G'の 4つの分散のうち γ を除く 4つの分散の帰属は第 4章で述べた。各分散の帰属は、次のようである。 α' はリグニン主鎖が関与している分散, α , β はそれぞれ拘束された領域、拘束のゆるい領域のセルロース主鎖の運動に基づく分散, δ は導入側鎖の運動に基づくものである。 n の増大に伴うこれら分散の変化について以下検討していく。

5.2.2 α' , α , β 緩和過程

まず主鎖の運動に基づく分散について検討する。図5-4 に、 α' のピーク位置と導入エステル含量との関係を示した。図中Miは木材単位質量あたりに導入されたアシル基のモル数である。 α' はAW, PWにおいてのみ認められたのでこの 2つについて図示した。ピークはMiの増大にともないAW, PWともに低温側に移行するが、その傾きはAW<PWであった。すなわち、リグニンの易動性が、より大きな側鎖を導入する程大になることを示している。このことは、処理に伴うリグニン自体の変化、その環境の変化など種々の変化を示唆するものである。例えば、より大きな側鎖導入で易動性が増大することはリグニン分子鎖の網目構造を前提としては考えられず、リグニンの網目構造がかなりの程度切られていることをうかがわせるものである。これは、第 2章において、緩和スペクトルの結果から推定された、反応中に生成した TFAによるリグニン分子鎖の結合の開裂説を支持するものである。しかし、 α' については2 種のエステル化木材についてのみの結果であり、 n の増大に伴う消失については不明である。

図5-3 の α , β に着目すると n の増大に伴い β の分散強度が α に比べ増大する傾向が認められる。この傾向は第 4章のエステル含量の増大の場合と似ている。そこで、第 4章と同様に分散強度の比 (R_a) のMiに対する関係が n の増大でどのように変化するかを調べた。結果を図5-5 に示した。図には α , β の温度位置の移行の結果も合わせて示した。Miに対する R_a の関係はほぼ直線関係にあると判断され、AW, PWではほぼ一定であるがCWでは減少傾向であった。VW, COW, PAWはプロットがひとつではあるが、VW, COW はAW, PWの直線とCWの直線との間にあり、さらにCOWの方がCWの近くに位置する。また、PAWはCWの下方にある。したがって、全体的傾向としては n の増大に伴い直線の傾きの絶対値は大きくなるものと判断される。同様の傾向は α , β の温度位置の移行につい

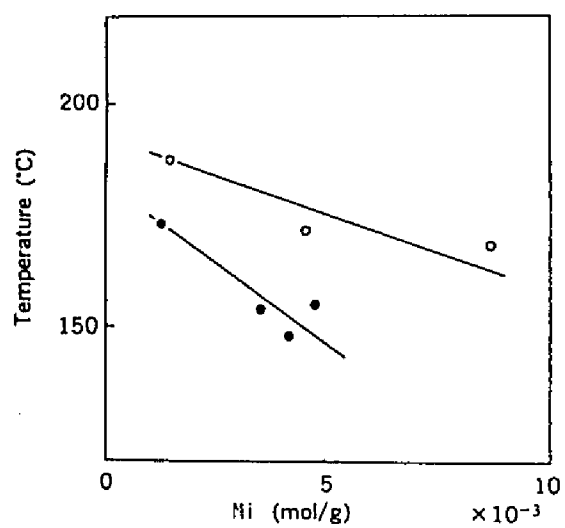


図5-4 分散 α' のピーク温度と N_i との関係

○:アセチル化木材, ●:プロピオニル化木材

N_i :木材単位質量当りに導入されたアシル基のモル数

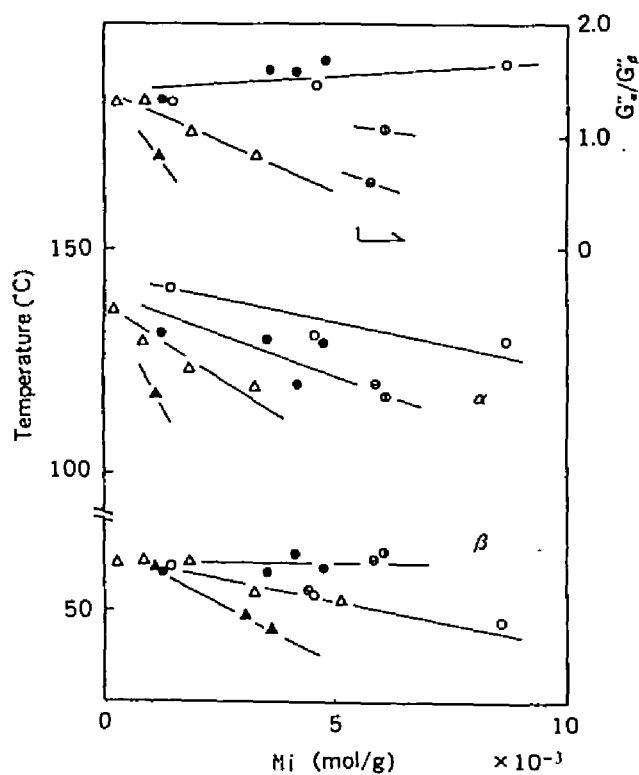


図5-5 分散 α , β のピーク温度, 分散強度比と M_i 関係

○:アセチル化木材(AW), ●:プロピオニル化木材(PW),
 ⊙:バレリル化木材(VW), ⊖:カプロイル化木材(COW),
 △:カプリル化木材(CW), ⊗:ラウロイル化木材(LW),
 ▲:パルミトイル化木材(PAW)
 M_i :木材単位質量当りに導入されたアシル基のモル数

でも見られた。すなわち、図5-3の結果は n の増大、 M_i の増大いずれによっても R_a は減少し、 α 、 β の温度位置は低温側へ移行することを示している。換言すれば、いずれの増大によってもセルロースの拘束された領域は減少し、拘束のゆるい領域が増大することを示している。これは、材内に導入された側鎖全体の占有体積という観点から見れば、 n の増大、 M_i の増大はいずれもこれの増大に寄与するからであろう。この側鎖の占有体積の増大が、主鎖の間隙を広げるとともに自由体積を増大させ、その結果主鎖の易動性を高めるからであると考えられる。

5.2.3 δ 緩和過程

δ の n の増大に伴う形状の変化は、師岡ら³³⁾のセルロースアシレート(CA)と類似したが、分散の温度位置の変化はCAと著しく異なったものであった。移行のようすを図5-6に示す。なお、 M_i を同一のモル増加率にすることは、困難であり、図の M_i は約 $4 \sim 6 \times 10^{-3}$ (mol/g)のばらつきを含んだものである。ピーク位置はAWからVWまでは低温側へ、CDWからPAWまでは高温側に移行し、高温側への移行は 80°C に及んだ。ところで、前述のように調製したエステル化木材は同一条件で調製しても同じ量のアシル基が導入されずばらつきを生じた。第4章で述べたようにエステル含量の増大は分散を低温側へ移行させる要因である。そこで、図5-6の結果をさらに詳細に検討するために、導入アシル基のモル数を変化させ、ピークの移行の様子を各エステル化木材について調べ、これを比較することにした。図5-7に、木材単位質量当りに導入されたアシル基のモル数 M_i とピーク温度との関係を示した。 M_i とピーク温度との関係は直線関係にあり、直線はAWからVWへと低下したのちPAWの方へ移行することがわかる。したがって、図5-6に示したピーク温度の移行は、 n の増大に基づくものであると考えられる。

側鎖緩和に関してはHoffら⁵⁹⁾⁻⁶²⁾のポリメタクリル酸エステルに関する報告があり、ポリメチルメタクリレートからポリ n -プロピルメタクリレート(PPMA)へ側鎖が長くなるにつれて、側鎖の運動に基づく分散が低温側に移行すると述べている。しかしながら、PPMA以上に長い側鎖については主分散がかぶさるために明らかではない。この側鎖分散はメトキシカルボニル基の回転に基づくものと考えられている。最近ではアルキルグルタメートで同様の研究が見られる^{30), 31)}。また、師岡ら³³⁾はCAについて、プロピオネートからカブレートまで側鎖の長さを変えた場合の挙動を調べ、側鎖緩和の活性化エネルギーが n の増大で大きくなることを見だしている。これについて、側鎖が長くなることでセグメントの運動が回転あるいはネジレから側鎖全体の熱拡散運動に変

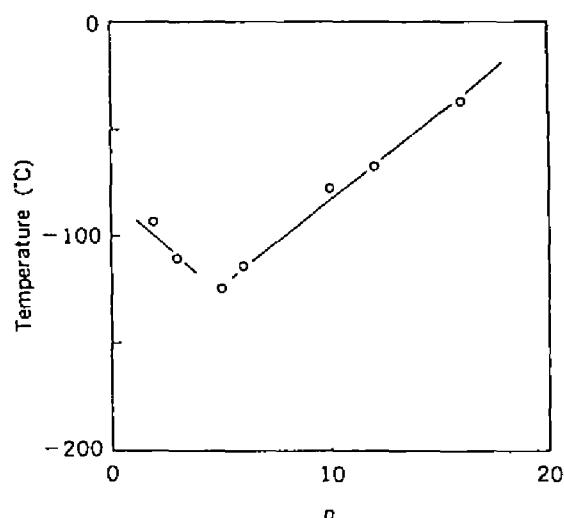


図5-6 分散 δ のピーク温度と導入アシル基炭素数との関係

n:導入アシル基の炭素数

化するためであるとしている。

図5-6の結果は $n=5$ までは側鎖の易動度が増し、それ以上の n では逆に低下することを示しているから、ピーク温度の移行は師岡らの指摘した側鎖の運動形態の変化と、側鎖の導入で生じた自由体積とから以下のように理解される。エステル化処理によって木材に側鎖が導入されたとき、木材成分分子鎖の間隙では導入側鎖の占有体積（ファンデルワールス体積）分が増大するとともに新たな空隙が形成されるものと考えられる。側鎖緩和が生じる温度域では、主鎖の運動は凍結されていると考えられるから、この空隙は温度によらず一定でそ

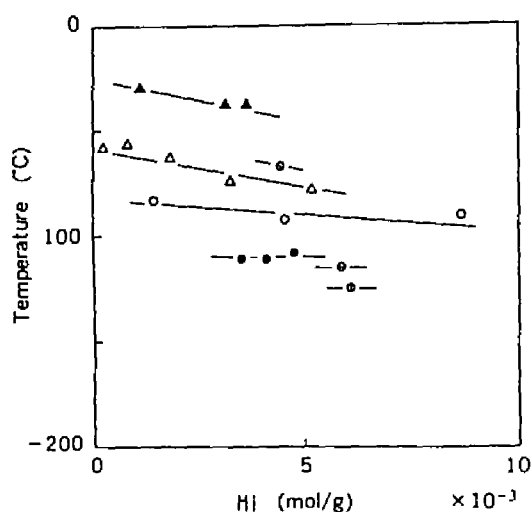


図5-7 分散 δ のピーク温度と M_i との関係

図中の記号は図5-5 を参照

M_i :木材単位質量当りに導入されたアシル基のモル数

の体積は導入側鎖の大きさすなわち n とその量で決まるであろう。こうした環境下にある側鎖の運動を考えるならば、側鎖の運動が回転運動のような小さな運動であるような n の範囲では、 n の増大に伴う空隙の増大によって側鎖の易動性は増すものと考えられる。しかし、 n がさらに大きくなると、側鎖は屈曲性を示すようになり熱拡散運動をするようになるであろう。このような n の範囲では、 n の増大で木材実質部内での空隙は増大するにもかかわらず、熱拡散運動をはじめた側鎖の易動性は低下すると考えられる。この傾向は n の大きいほど大となる。さらに、側鎖が長くなることによる側鎖同士の相互作用の影響

も生じるであろう。こうした、側鎖のまわりの環境、側鎖の運動形態の変化により、ピーク温度は $n=5$ までは低温側に移行しそれ以上では高温側に移行したものである。ところで、フィルム成型したCAの側鎖緩和においては、図5-6のようなピーク温度の移行は認められていない。これは、セルロースと木材の違いや熱履歴の違いによるのではないかと考えられる。とりわけ、熔融過程を経たフィルム成型物では主鎖あるいは側鎖の再配置が起こり、分子鎖はより安定な配置に変化し、本実験で用いた試片とは側鎖の環境が異なっていると考えられる。

5.2.4 アシル基炭素数の影響

図5-8 に30°Cにおける G' と M_i との関係を示した。 G' と M_i との関係は各エステル化木材で直線関係とみなせる。その傾きの絶対値は、 n の増大で大きくなる傾向を示した。

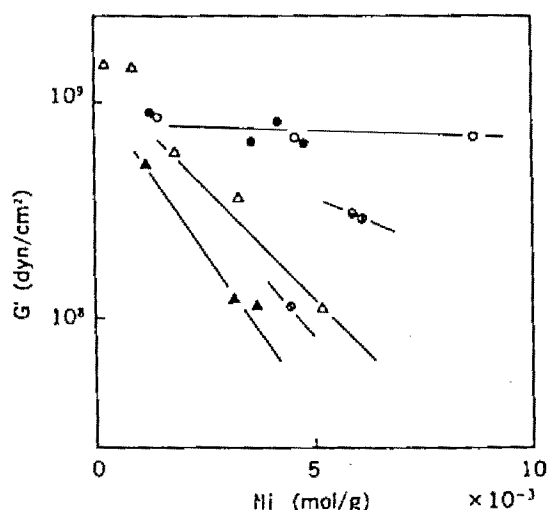


図5-8 30°Cにおける G' と M_i との関係

図中の記号は図5-5を参照

M_i :木材単位質量当りに導入されたアシル基のモル数

Miのばらつきを $4 \sim 6 \times 10^{-3}$ (mol/g) 程度の幅で許すものとして、 G' と n との関係を図5-9に示した。図から明らかなように G' は $n=5$ 前後で大きく低下し、その度合は温度が高い程大であった。この結果は、第3章の緩和剛性率と n との関係と似たものである。同様の結果はCAについても見いだされている。

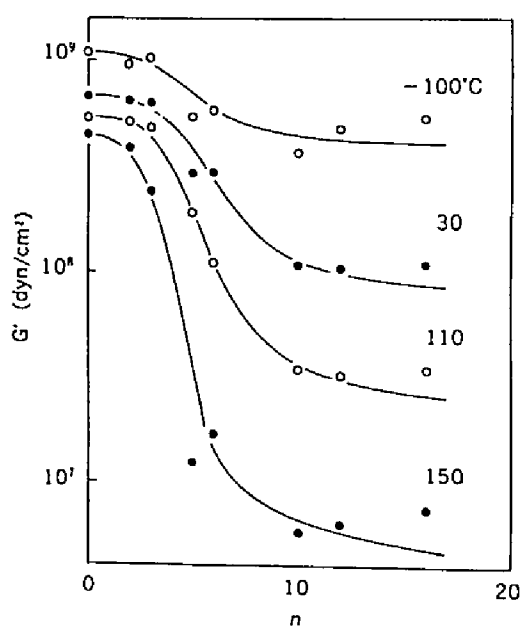


図5-9 動的剛性率 G' と導入アシル基の炭素数との関係

n : 導入アシル基炭素数

Malm¹⁷⁾らは、CAの引っ張り強さが $n=6\sim7$ までは急激に減少し、それ以上の n では漸減することを報告している。これは先に述べたように、側鎖導入による主鎖の易動性の増大と、側鎖が長くなることによって生じる側鎖同士の相互作用によるものと考えられる。図5-9では $n=3\sim10$ において G' の著しい低下が認められる。木材の剛性は、主としてリグニンとセルロースの結晶領域に基づくものであるから、 G' の $n=3\sim10$ での著しい低下はこの2つの成分のいずれか、もしくは両者の変化によると考えられる。図5-3においてこの炭素数での G'' の木材成分主鎖の運動に基づく分散の変化を見るならば、炭素数が $n=3\sim10$ のとき最も変化が大きい。すなわち、 n の増大に伴いリグニンの主鎖が関与した分散 α' 、拘束されたセルロース主鎖が関与した分散が消失している。したがって、 G' の $n=3\sim10$ での低下は材中のリグニン、セルロースの環境に変化が生じたためであると考えられる。

第 6 章 粘弾性挙動に及ぼす導入アシル基 分子容の影響

第 2 章から第 5 章までに得られた知見から、エステル含量 (EC) の増大と導入アシル基炭素数 (n) の増大とは、いずれも木材成分分子鎖の運動の易動性を高めることが推察された。

無水トリフルオロ酢酸法 (TFAA 法) でエステル化処理した木材試片は、無処理木材に比べ膨潤する。このことは、処理にともない木材成分分子鎖間隙が広げられたことを示している。したがって、EC、 n の増大にともなう主鎖の易動性の増大は、処理によって分子鎖間隙がひろげられて自由体積が増大し、分子鎖の相互作用が減じたためではないかと考えられる。木材の場合、この自由体積の増大量を直接知ることは困難であるが、導入された側鎖の分子容から間接的にそれを知ることは可能であろう。木材実質単位質量当りに導入された側鎖分子容は EC、 n のいずれの増大によっても増大する量であり、導入側鎖分子容が大きい程分子鎖間隙は広げられ、自由体積は増大すると考えられる。

この章では、エステル化処理によって木材実質単位質量当りに導入された側鎖分子容を計算するとともに、側鎖分子容と形成された空隙量との関係を検討し、エステル化木材の粘弾性挙動に及ぼす側鎖分子容の影響について考察を加えた。なお、本章では V_l の位置を考慮していないが、これについては今後検討する必要があるものと思われる。

6.1 実験方法

6.1.1 試片と粘弾性測定

エステル化木材の粘弾性挙動と側鎖分子容との関係を調べるために、第 2 章から第 5 章において行ったネジリ応力緩和測定、ネジリ自由減衰動的測定の結果を用いた。

6.1.2 側鎖分子容の計算

側鎖分子容の計算は、Slonimskii らが packing effect を検討した際に用いた方法³⁾ に準じて行った。Slonimskii らは、原子を球として近似し分子の容積を原子の球体積から結合した隣接原子がこの球上で切り取る体積分を減じたものの和として計算している。隣接する原子が異なると結合距離が変化するので、これを各種の基ごとに算出している。

材中に導入されたアシル基の構造は、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ (n : アシル基の炭素

数)であるから, Slonimskiiらに従えばアシル基 1モルの分子容は近似的に下式で与えられる。

$$V = V_a + V_i(n-2) \quad (1)$$

V_a はメチル基とカルボニル基の分子容の和, V_i はメチレン基の分子容である。 V_a は27.17 (cm³/mol), V_i は10.31 (cm³/mol)である。ここで処理による重量増加が全て導入側鎖によるものとすれば, 木材実質単位質量当りの導入側鎖分子容 V_i は下式で表される。

$$V_i = (W_i/M) \cdot V \quad (2)$$

W_i は処理にともなう重量増加率, M は側鎖の分子量である。モル増加率を M_i とすれば(2)式は下式となる。

$$V_i = M_i \cdot V \quad (3)$$

実験より決定された W_i , M_i を用い, V_i は(2)式あるいは (3)式によって計算できる。

6.2 結果と考察

6.2.1 粘弾性諸量と導入側鎖分子容との関係

(3) 式を用いて求めた各側鎖の分子容を表6-1 に示した。動的測定から得ら

表6-1 種々の側鎖の分子容の計算値

側鎖の種類	炭素数 (n)	分子容 (cm ³ /mol)
アセチル基	2	27.17
プロピオニル基	3	37.48
バレリル基	5	58.10
カプロイル基	6	68.41
カプリル基	10	109.66
ラウロイル基	12	130.28
パルミトイル基	16	171.52

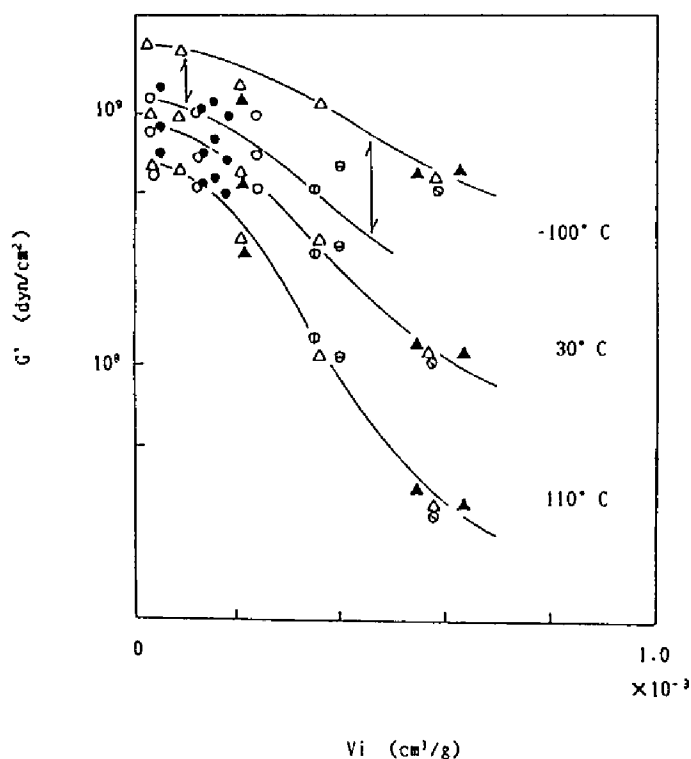


図6-1 動的剛性率 G' と V_i との関係

○:アセチル化木材(AW)、●:プロピオニル化木材(PW)、
 ⊙:バレリル化木材(VW)、⊖:カプロイル化木材(COW)、
 △:カプリル化木材(CW)、⊗:ラウロイル化木材(LW)、
 ▲:パルミトイル化木材(PAW)

V_i :木材単位質量当りに導入されたアシル基の分子容

れた動的剛性率 G' 、静的測定から得られた緩和剛性率 $G(t)$ と V_i との関係をそれぞれ図6-1 および図6-2 に示した。 G' 、 $G(t)$ はいずれも V_i の増大で減少し、低下の度合は温度が高い程大であった。また図から明かなように30°C と110°C では、 G' 、 $G(t)$ はアシル基の種類によらず同一の曲線にそって低下した。この

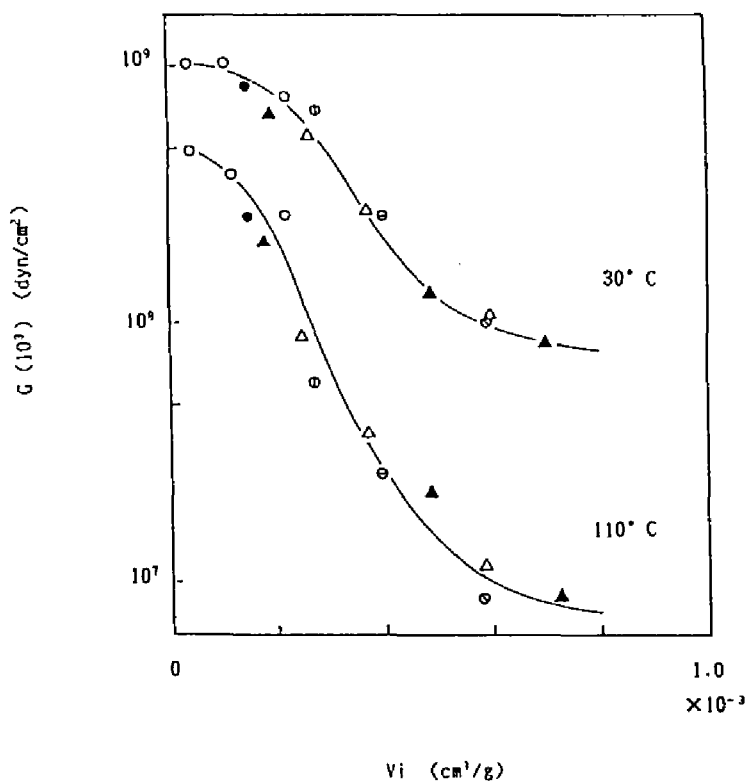


図6-2 緩和剛性率 (10^3 秒) と V_i との関係

V_i : 木材単位質量当りに導入されたアシル基の分子容
 図中の記号は図6-1を参照

傾向は、図示した 30°C 、 110°C に限らず室温以上の温度域で認められたが、 -100°C の場合のように、側鎖分散が現れるような低温では、 G' は同一曲線とはならなかった。なお、同一曲線になるということは、 G' 、 $G(t)$ が V_i のみに依存し材内に導入された側鎖の種類には無関係であることを示すものである。

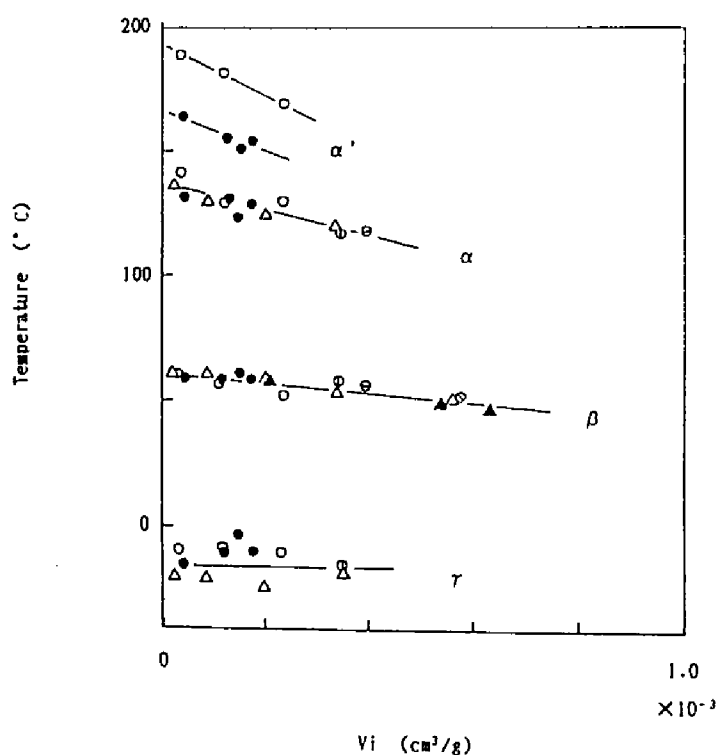


図6-3 各分散 (α' , α , β , γ) のピーク温度と V_i との関係

V_i : 木材単位質量当りに導入されたアシル基の分子容
 図中の記号は図6-1を参照

動的損失 G'' の温度分散における各分散ピークの温度と V_i との関係を図6-3、図6-4に示した。第3章、第4章で述べたように、エステル化木材試片の動的粘弾性挙動において、 G'' は高温側から α' 、 α 、 β 、 γ 、 δ の最大5個の分散を示し、EC、 n の増大で一部の分散は消失した。 γ を除く各分散の帰属は以下のとおりである。すなわち、 α' はリグニン主鎖が関与している分散、 α 、 β はそれぞれセルロースの拘束された領域、拘束のゆるい領域の主鎖の運動に基

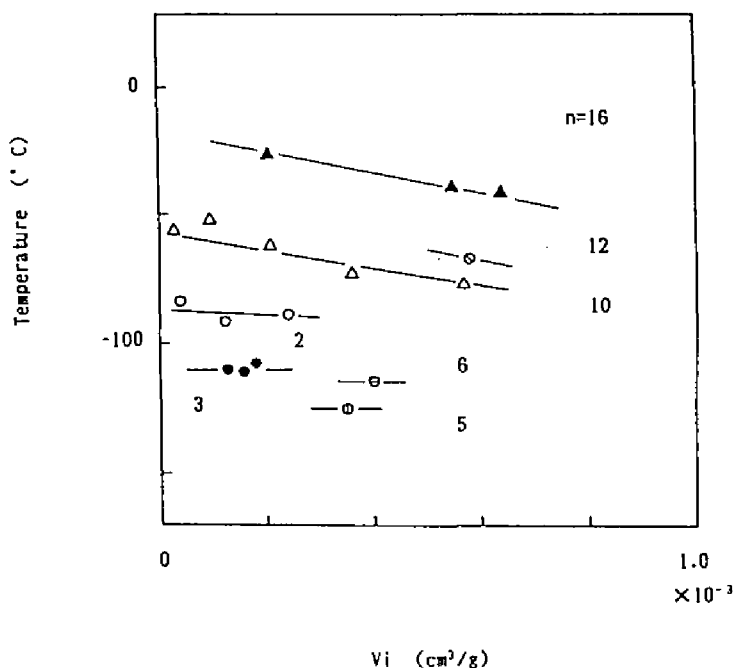


図6-4 側鎖分散 δ のピーク温度と V_i との関係に及ぼすアシル基炭素数の影響

n: 導入アシル基の炭素数

V_i : 木材単位質量当りに導入されたアシル基の分子容

図中の記号は図6-1を参照

ずく分散、 δ は側鎖の運動に基づく分散である。図6-3に示したように γ を除く α' 、 α 、 β は、 V_i の増大にともなって低温側へ移動した。そのうち α 、 β は、アシル基の種類に関係なくほぼ同一直線にそって低温側へ移動した。これに対し、側鎖分散 δ では、図6-4に示したように、種類の異なる側鎖はそれぞれ異なる直線にそって低温側へ移動した。また、 n の大きいほど直線の傾きは大きであった。

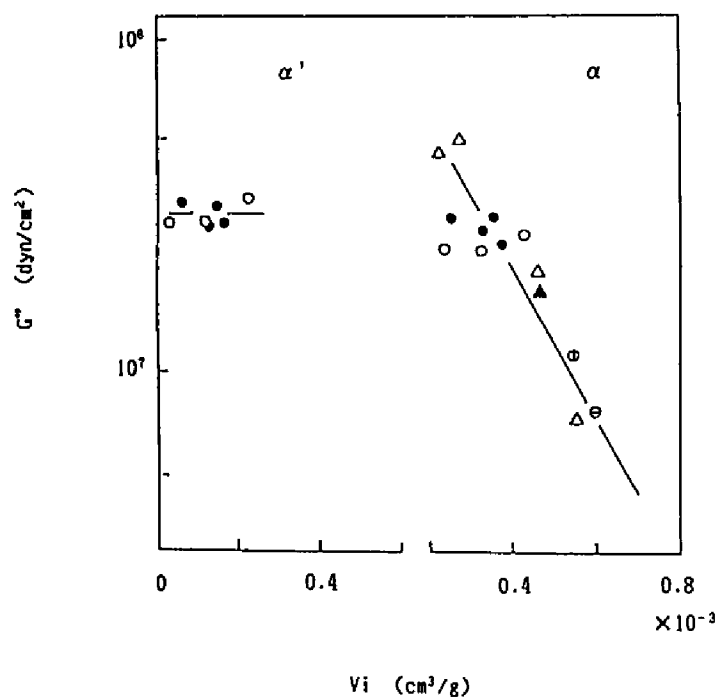


図6-5 分散 α' ， α のピーク値と V_i との関係

V_i :木材単位質量当りに導入されたアシル基の分子容
 図中の記号は図6-1を参照

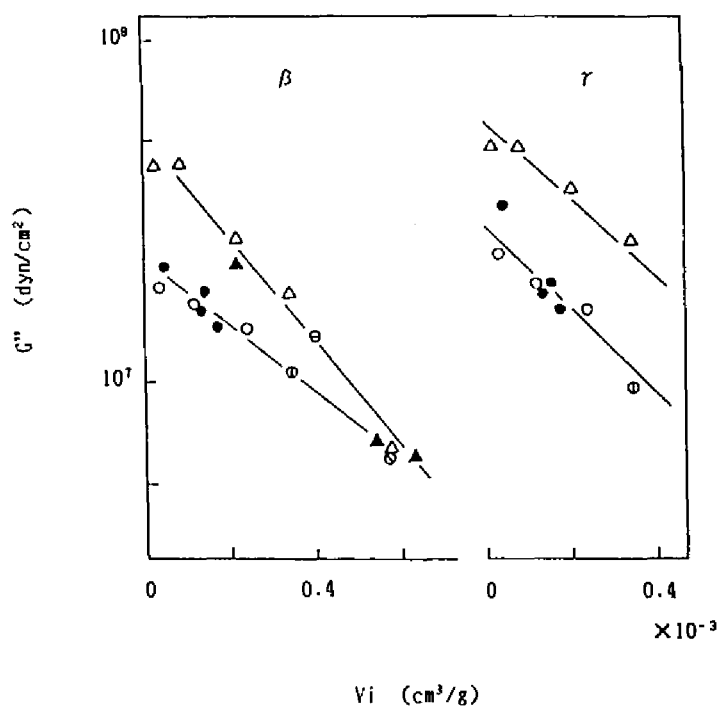


図6-6 分散 β , γ のピーク値と V_i との関係

V_i :木材単位質量当りに導入されたアシル基の分子容
 図中の記号は図6-1を参照

各分散の動的損失 G'' と V_i との関係を図6-5～図6-7に示した。 V_i の増大で材は膨潤し、比重の減少を伴うので G'' は減少する^{55), 56)}が、図は V_i の増大で G'' が減少するだけでなく、減少の仕方が各分散で異なることを示している。 α' では V_i に関係なくほぼ一定、 α では一つの直線にそって低下したが、 β , γ ,

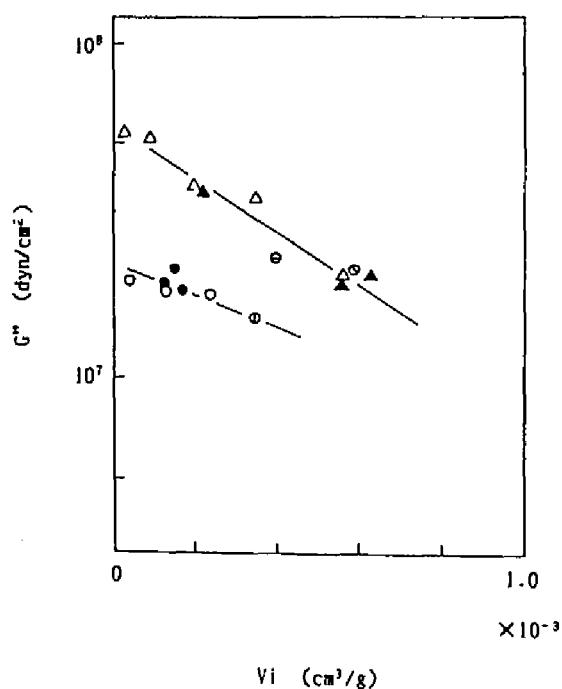


図6-7 分散 δ のピーク値と V_i との関係

V_i :木材単位質量当りに導入されたアシル基の分子容
 図中の記号は図6-1を参照

δ の各分散では、 G'' の減少の仕方が明瞭に2つの直線に分かれた。

以上のように、木材実質単位質量当りに導入された側鎖分子容 V_i と粘弾性挙動との間には特徴的な関係が認められた。こうした関係は、処理によって細胞壁内に形成された空隙が側鎖分子容に深く関係していることを示唆している。

6.2.2 分子鎖の運動に及ぼす形成された空隙の影響

処理による材の膨潤は、木材実質単位質量当りに新たに形成された空隙 V_i と導入側鎖分子容 V_l との和に比例すると考えることができる。したがって、 V_l と V_i との関係は、処理に伴う膨潤率と V_i との関係から導かれる。なお、膨潤率としては、体積膨潤率を用いるべきであるが、接線方向の膨潤率 ΔT のみ測定したので、これを用いて関係を導くことにする。

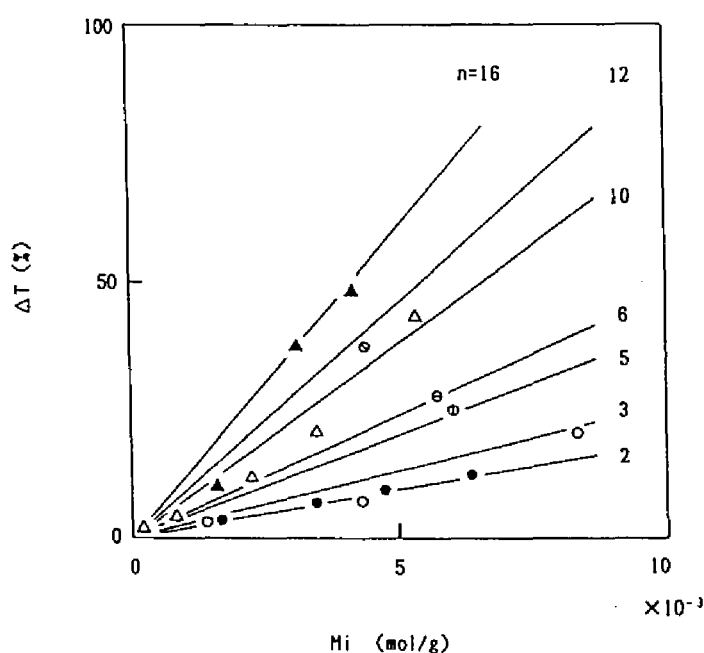


図6-8 処理に伴う膨潤と H_i との関係

ΔT : 処理に伴う接線方向の膨潤率,

H_i : 木材単位質量当りに導入されたアシル基のモル数

図中の記号は図6-1を参照

種々のアシル基の接線方向の膨潤率 ΔT とモル増加率 M_i との関係を図6-8に示した。同種のアシル基では ΔT と M_i との関係を直線と見ることができる。そこで、 $n=2, 3, 10, 16$ について回帰直線を求めた。この直線を

$$\Delta T = a + b \cdot M_i \quad (4)$$

とおくと、ほぼ $a=0$ で b は n と一次の相関があり、下式で与えられた。

$$b = (470 + 718 \cdot n) \cdot 10^3 \quad (5)$$

したがって、 ΔT は下式となる。

$$\Delta T = (470 + 718 \cdot n) \cdot M_i \cdot 10^3 \quad (6)$$

$$\approx (27.3 + 10.3 \cdot (n-2)) \cdot M_i \cdot 7 \times 10^4 \quad (7)$$

(7)式を用い、 $n=2 \sim 16$ について計算した ΔT の結果を図6-8に実線で示した。図から明らかなように、計算に用いなかった $n=5, 6, 12$ の測定値のプロットも直線にほとんど一致することがわかる。したがって、(7)式は $n=2 \sim 16$ で ΔT と M_i との関係を表す式として妥当である。ところで、(7)式において括弧内はほぼ(1)式に等しいとみなせる。そこで(3)式を用いて(7)式は

$$\Delta T = C_0 \cdot V_i \quad (C_0: \text{定数}) \quad (9)$$

と書くことができる。他方、処理材の膨潤が導入側鎖の分子容と側鎖導入に伴い新たに形成された空隙との和に比例すると仮定すれば、

$$\Delta T = C_1 \cdot (V_r + V_i) \quad (C_1: \text{定数}) \quad (10)$$

と表せる。したがって、(9)、(10)式から、 V_r と V_i との関係は、

$$V_r = C_2 \cdot V_i \quad (C_2: \text{定数}) \quad (11)$$

となる。ただし、各定数は下式で条件付けられる。

$$C_0 > 0, C_1 > 0, C_2 > 0 \quad (12)$$

もし、

$$C_0 \leq 0, C_1 \leq 0, C_2 \leq 0 \quad (13)$$

ならば、各定数が負のときは ΔT 、 V_r が負となり不合理であり、また零であれば、 ΔT 、 V_r が導入側鎖の分子容 V_i に無関係になり不合理である。故に、各定数は(12)式を満たさなければならない。なお、 V_r の定義から、 $V_i=0$ の時、 $V_r=0$ である。したがって、各定数が(12)で条件付けられたとしても(10)、(11)式は成立する。(11)式は、新たに材内に形成された空隙が木材実質単位質量当りに導入された側鎖分子容に比例することを示している。ただし、この関係は室温で得られたものである。図6-3から明かなように室温は木材成分分子主鎖の転移温度以下であるから、このような温度域では自由体積は温度依存性を示さず一定となる⁶⁴⁾。したがって、(11)式は転移温度以下において成立する。

他方、転移温度以上では V_r が温度に比例して増大すること⁶⁴⁾、 V_i に温度依存性がないことから、 V_r は(11)式を考慮して下式で表される。

$$V_f = C_2 \cdot V_i + K \cdot \Delta \theta \quad (12)$$

K は熱膨張係数、 $\Delta \theta$ は転移温度以上の任意の温度と転移温度との差である。合成高分子の熱膨張係数に関する知見によれば、エチルからn-ドデシルまで側鎖の長さを変えたメタクリル酸エステルの熱膨張係数は、側鎖の長さ依存性があるもののその変動幅は小さい⁶⁴⁾。もし、K の側鎖に対する依存性が無視できるとすれば、(12)式の第2 項は温度一定の条件下では定数となり、 V_f は V_i にのみ依存し V_i の増大にともない増大する。

導かれた(11)、(12)式は V_f の増大に対する V_i の寄与を表している。 V_f の増大が木材成分分子鎖の運動に及ぼす影響は、自由体積の概念規定⁶⁴⁾ から次のように考えられる。分子鎖間隙の広がりによる V_i の増大は、分子鎖間の相互作用を減じ、分子鎖の易動性を増大させる。その結果、主鎖のミクロブラウウン運動が可能な温度域では主鎖の運動の易動性は V_i の大きさに関係し、 V_i の大きい程大となる。他方、主鎖の運動が凍結されるような温度域では V_i は温度の低下で減少している⁶⁴⁾。このような環境下では、側鎖自体の運動が支配的になり側鎖の種類の違いによる運動形態の影響が現れる。運動形態の同じ同種の側鎖では V_i の増大で側鎖の易動性が大きくなるが、異なる側鎖では同じ V_i が形成されても運動の違いから易動性は異なることになる。

主鎖、側鎖の運動にこうした寄与をする V_i に対し、 V_i は(11)式、(12)式で表される関係を有する。したがって V_i との関係において、 $G(t)$ 、 G' は側鎖分散が現れる温度域で同一曲線とはならず、室温以上の温度域において V_i の増大に伴い同一曲線にそって減少したものと考えられる(図6-1、図6-2)。また、セルロース主鎖の運動に基づく分散のピーク温度が V_i の増大によって同一直線にそって低温側に移動し、側鎖の運動に基づくそれは側鎖の種類ごとに異なる直線にそって低温側に移動したと考えられる(図6-3、図6-4)。なお、図6-1、図6-2 の結果は(12)式においてK の側鎖に対する依存性が無視できるとした仮定が妥当であることを示している。図6-7 において、直線は $n=5$ 以下と $n=6$ 以上で2つに分かれた。この n の値は、第4章において運動形態が変化すると推察された炭素数と一致し、師岡ら³³⁾ の指摘した値に近い。したがって、 G'' の減少の仕方が2直線に分かれたのは、同じ V_i が形成されても $n=5$ 以下と $n=6$ 以上とで側鎖の運動形態が異なるためであると考えられる(図6-7)。なお、図6-6 においても直線が2つに分かれたが、これは長い側鎖をもつ主鎖の運動のエネルギー損失が短い側鎖をもつ主鎖のそれに比べ大きいためであると考えられる。ちなみに、 $n=6$ 以上の直線のほうが $n=5$ 以下の直線より上側にある。

以上のことから、EC、 n の増大によるエステル化木材の粘弾性挙動の変化は、基本的には材内に形成された空隙の大きさの相違に基づく主鎖の易動性および

側鎖の運動形態の違いによるものと結論付られる。なお、以上の考察では V_i が木材実質のどの部分に形成されたかという V_i の位置については考慮されていない。すでに述べたように、TFAA法によるエステル化処理では材中のセルロースの結晶領域の一部が非晶化されたり、ネットワークを形成しているリグニンの結合の一部が切断されていることが考えられる。このような領域での V_i の形成は粘弾性挙動に影響を与えるものと考えられるが、この点については、本論文では触れない。

第 7 章 結 言

導入する側鎖の種類、量を変化させて調製した種々のエステル化木材の粘弾性挙動を調べ、木材の粘弾性挙動の変化に及ぼす因子について検討した。さらに、得られた知見をもとにその因子が粘弾性挙動の変化に関与する要因を自由体積の概念から明らかにし、熱可塑性発現の機構を推定した。本研究で得られた結果を要約すると以下とおりである。

無処理木材、エステル化木材に対し、線型粘弾性理論が適用できるか否かについて検討した結果は以下のとおりであった。

- (1) 応力緩和における Boltzmann の重ね合わせの原理の成否を検討したが、無処理材、処理材ともにほぼ重ね合わせの原理は成立した。
- (2) エステル化処理によって、木材の顕微鏡的構造は変化するが、多孔構造を失わせるには至らなかった。
- (3) 応力緩和、動的測定を粘弾性測定に採用する場合には、多孔構造の形態の時間依存性は考慮しなくてもよいと判断された。

カブリル化木材を対象にした結果では、エステル含量が応力緩和挙動に及ぼす影響は次のとおりであった。

- (4) エステル化処理において、反応中に生成するトリフルオロ酢酸 (TFA) の量が増すと緩和時間の長時間側の分布が減少した。この傾向は温度が高い程大であった。これは、TFA によるリグニンの分子内結合の開裂による網目構造の変化によるものと考えられた。
- (5) 緩和挙動はエステル含量に大きく依存した。10 sec 後における緩和剛性率 $G(10)$ の温度依存性でみると、無処理材では $G(10)$ は 80°C 以上の温度で緩やかに低下するのに対し、カブリル化木材では重量増加率 36.2%、55.3% では $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度域で直線的に大きく低下しそれ以上の温度で平坦となった。83.4% では 150°C 以上の温度でも平坦域は現れず $G(t)$ はさらに低下する傾向を示した。こうした挙動は、木材成分中のカブリル化されていない OH 基の存在、あるいは結晶領域が架橋点として作用しているためではないかと推察された。
- (6) エステル含量の増大に伴い、緩和スペクトルは短時間側に移行した。また、緩和スペクトルの温度変化から、温度依存性の異なる複数の緩和過程が関与しているように考えられた。

炭素数の異なる 6 種のアシル基を導入したエステル化木材を測定し、導入アシル基が応力緩和挙動に及ぼす影響を調べた結果は次のとおりであった。

- (7) 調製したエステル化木材のうち、炭素数の最も少ないプロピオニル化木材の緩和挙動は無処理材と類似した傾向を示したが、バレリル化木材、カプロ

イル化木材では、110° C以上の温度域での緩和が大であった。これ以上の大きな側鎖を導入した場合では、緩和剛性率の値が低下し緩和曲線は平坦であった。

(8) 10^3 sec の緩和剛性率 $G(10^3)$ の温度依存性の結果では、プロピオニル化木材では温度依存性は小さく $G(10^3)$ は温度の上昇で緩やかに低下した。他方、バレリル化木材、カプリル化木材化木材では100° C付近にショルダーを示し、ラウロイル化木材、カプリル化木材、バルミトイル木材ではこのショルダーはより低温側に移行した。

(9) こうした挙動の違いは、導入されたアシル基の大きさの違いに基づくものと考えられた。

カプリル化木材、プロピオニル化木材を用いて測定した結果では、動的粘弾性挙動に及ぼすエステル含量の影響は次のとおりであった。

(10) カプリル化木材は、低いエステル含量では130° C (α)、60° C (β)、-20° C (γ)、-70° C (δ) 付近に分散を示した。エステル含量の増大とともに α 、 γ は不明瞭になり、最終的には β 、 δ の2つの分散となった。4つの分散のうち α 、 β 、 δ はエステル含量の増大で低温側に移行したが、 γ は移行しなかった。

(11) 各分散の帰属は次のとおりであった。 α 、 β はそれぞれ材中の拘束されたセルロース主鎖の運動、拘束のゆるいセルロース主鎖の運動に基づき、 δ は導入された側鎖に基づくものであると考えられた。 γ は木材成分分子鎖のローカルモードと他の運動との2つの分散が重なったものと推察された。

(12) 低いエステル含量のとき、カプリル化木材では α のさらに高温側に広がり認められ、プロピオニル化木材では、この温度域において明らかなピークを示した。この高温側の広がり、あるいはピークはリグニン主鎖の運動に基づくと考えられた。また、低エステル含量のカプリル化木材では、 δ のさらに低温側にメチロール基に基づく分散が認められた。

種々の直鎖状アシル基を導入したエステル化木材の動的粘弾性挙動を調べ、導入アシル基の炭素数 n の増大に伴う影響について検討した結果は以下のとおりであった。

(13) 動的剛性率 G' と n との関係において、 G' は $n=3\sim 10$ で著しく低下し、この傾向は温度の高い程大であった。また、 $n<3$ 、 $n>10$ では G' は大きな低下を示さなかった。

(14) 動的損失 G'' の温度依存性において、アセチル化木材、プロピオニル化木材は高温側から α' 、 α 、 β 、 γ 、 δ の5つの分散を示した。これら分散は、 n の増大に伴って α' 、 α 、 γ の順に高温側の分散から次第に消失し、カプリル基以上の n の側鎖を導入したエステル化木材では β 、 δ の2つの分散のみと

なった。こうした n の増大に伴う G'' の変化は δ を除き、エステル含量増大の場合と類似した。

(15) G'' の分散は、 δ を除いて n の増大で低温側に移行した。 δ は、 $n = 5$ までは低温側へ移行したがそれ以上の n では逆に高温側に移行した。

以上の結果を理論的に考察するために、エステル化处理によって木材内に導入された木材実質単位質量当りの側鎖分子容 V_i を計算し、 V_i と形成された空隙 V_f との関係を検討した。さらに各種エステル化木材の粘弾性挙動に及ぼす V_i の影響について考察した。結果は以下のとおりであった。

(16) 膨潤率と V_i との関係から、 V_f と V_i との間に関係があることが明らかとなった。

(17) 緩和剛性率 $G(t)$ 、動的剛性率 G' は、室温以上の温度域では導入アシル基の種類に関係なく V_i のみに依存し、 V_i の増大で同一曲線にそって減少した。

(18) 動的損失 G'' の温度分散ピークの温度位置 T と V_i との関係において、セルロースの関与する分散域では T はアシル基の種類に関係なく V_i の増大で同一曲線にそって低温側に移行した。しかし、側鎖の分散域では種類の異なる側鎖の T は V_i の増大でそれぞれ異なる直線にそって低温側に移行した。

(19) G'' の温度分散ピークの値と V_i との関係において、セルロースの拘束のゆるい領域に基づく分散、および側鎖分散では V_i の増大に伴うピークの値の減少の仕方が 2 直線に分かれた。

(20) こうした結果は、 V_f と V_i との関係から説明された。

以上の応力緩和挙動、動的粘弾性挙動の結果から、TFAA 方法によるエステル化处理を行った木材の熱可塑性発現の要因は以下のように考えられる。第 1 に、反応中に生成した TFA の作用によって、リグニンの分子内結合の開裂が生じネットワークが切断される。第 2 に、処理に伴いセルロースの結晶領域が変化し、セルロースの拘束性が低下する。第 3 に、分子容の大きな側鎖もしくは多量の側鎖の導入によって、木材成分分子鎖間の相互作用が低下し、主鎖の易動性が大きくなる。このような処理に伴う木材の成分分子鎖の易動性とそれを取りまく環境の変化により、木材は熱可塑性を持つに至るものと考えられる。

謝 辞

本研究の論文作成にあたり、京都大学木材研究所教授、山田 正博士には、懇切な御指導と終始変わらぬ激励を賜った。京都大学農学部教授、岡村圭造博士、京都大学農学部教授、白石信夫博士には、本論文のとりまとめに際し多くの御教示と御指導を賜った。また、京都大学木材研究所助教授、則元 京博士、京都大学木材研究所助手、師岡淳朗博士には、有益な御助言と温かい激励をいただいた。ここに、心から深謝する。

北海道大学理学部教授、引地邦男博士には、今日まで温かい御指導と御助言を賜った。また、北海道大学工学部助教授、平沖敏文博士には終始変わらぬ激励をいただいた。ここに、深く感謝の意を表する。最後に、本研究を遂行するにあたり、御配慮をいただいた北海道立林産試験場の関係者各位に深謝する。

文 献

- (1) Shiraishi, N.; Matunaga, T.; Yokota, T.; Hayashi, T.: J Appl Polym Sci, 24, 2347(1979).
- (2) Shiraishi, N.; Matunaga, T.; Yokota, T.: ibid, 24, 2361(1979).
- (3) 松田鎔明, 上田 實, 原 正憲: 木材学会誌, 30(9), 735(1983).
- (4) 松田鎔明, 上田 實, 村上幸一: 木材学会誌, 30(12), 1003(1983).
- (5) 松田鎔明, 上田 實: 木材学会誌, 31(2), 103(1984).
- (6) 松田鎔明, 上田 實: 木材学会誌, 31(3), 215(1984).
- (7) 松田鎔明, 上田 實: 木材学会誌, 31(4), 267(1984).
- (8) 松田鎔明, 上田 實: 木材学会誌, 31(6), 468(1984).
- (9) 松田鎔明, 上田 實: 木材学会誌, 31(7), 579(1984).
- (10) 松田鎔明, 上田 實: 木材学会誌, 31(11), 903(1984).
- (11) Matuda, H.: Wood Sci Tech, 21, 75(1987).
- (12) Morita, M.; Sakata, I.: J Appl Polym Sci, 31, 831(1986).
- (13) Morita, M.; Sakata, I.: Cellulose Chem Tech, 21, 255(1987).
- (14) 小竹無二雄: "大有機化学 19, 天然高分子化合物 I", 朝倉書店, 1960, P. 70-146.
- (15) 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄: "木材化学 (上)", 共立出版, 1968, P. 178-230.
- (16) Lorand, E. J.: Ind Eng Chem, 30, 527(1938).
- (17) Malm, C. J.; Mench, J. W.; Kendel, D. L.; Hiatt, G. D.: Ind Eng Chem, 43(3), 688(1951).
- (18) Sach, H. S.; Cuykendall, T. R.; Wood, T. J.: Physical Review, 94, 1414(1954).
- (19) 中村孝一: 高分子化学, 13, 47(1956).
- (20) Russel, J.; Van Kerpel, R. G.: J Polym Sci, 25, 77(1957).
- (21) 中村孝一: 高分子化学, 16, 191(1959).
- (22) 中村孝一: 工業化学雑誌, 59, 830(1956).
- (23) 白石信夫: 高分子加工, 31, 500(1982).
- (24) 白石信夫: 繊維と工業, 39(3), 95(1983).
- (25) 白石信夫: 遺伝, 38(9), 45(1984).
- (26) Funakoshi, H.; Shiraishi, N.; Norimoto, M.; Aoki, T.; Hayashi, S.; Yokota, T.: Holzforshung, 33, 159(1979).

- (27) 青木 務,白石信夫,棚橋光彦,横田徳郎,山田 正:木材研究・資料,第15号,61(1980).
- (28) Shiraishi,N.;Aoki,T.;Norimoto,M.;Okumura,M.;
"Graft Copolymerization of Lignocellulosic Fiber",
ACS Symposium Series,187,ed. D.N.-S.Hon;
American Chem Soc,Washington,D.C.,p.321(1982).
- (29) 白石信夫,坪内克己,松永忠与,横田徳郎,青木 務:第30回日本木材学会研究発表要旨集,p.34(1980).
- (30) Yokomori,Y.;Uematu,Y.;Uematu,I.:Rep Prog Polym Phys Jpn,15,663(1972).
- (31) Sasaki,N.;Shimodate,H.;Yamashita,Y.;Hikichi,K.:Polym J,11,983(1979).
- (32) 師岡淳郎,則元 京,白石信夫,横田徳郎,田中三千彦:日本レオロジー学会誌,9,49(1981).
- (33) Morooka,T.;Norimoto,M.;Yamada,T.;Shiraishi,N.:Wood Research,No.69,61(1983).
- (34) Morooka,T.;Norimoto,M.;Yamada,T.;Shiraishi,N.:J Appl Polym Sci,27,4409(1981).
- (35) 師岡淳郎,則元 京,山田 正,白石信夫:木材研究・資料,第17号,75(1983).
- (36) 則元 京,師岡淳郎,青木 務,白石信夫,山田 正,田中文男:
木材研究・資料,第17号,181(1983).
- (37) 中野隆人,中村史門:木材学会誌,32(3),176(1986).
- (38) 中野隆人,中村史門:木材学会誌,32(5),337(1986).
- (39) 中野隆人,中村史門:木材学会誌,32(10),820(1986).
- (40) 中野隆人,中村史門:木材学会誌,33(6),472(1987).
- (41) 中野隆人:木材学会誌,34(6),516-521(1988).
- (42) 白石信夫:第13回木材の化学加工シンポジウム講演要旨集,p.39(1983).
- (43) 青木 務:第11回木材の化学加工シンポジウム講演要旨集,p.7(1981).
- (44) 則元 京:第13回木材の化学加工シンポジウム講演要旨集,p.51(1983).
- (45) Nakagami,T.;Amimoto,H.;Yokota,T.:Bull Kyoto Univ Forest, No.46,217(1974).
- (46) Nakagami,T.;Ota,M.;Yokota,T.:ibid, No.47,178(1975).
- (47) 白石信夫,住友康真,横田徳郎:第32回日本木材学会研究発表要旨集,p.324(1982).

- (48) Tobolsky, A.V.: J Polym Sci, A-2, 2, 1595(1964).
- (49) 藤田 博: "高分子実験学講座 3, 高分子の物性", 共立出版, P.274-275 (1958).
- (50) Morooka, T.; Norimoto, M.; Yamada, T.: J Appl Polym Sci, 29, 3981(1984).
- (51) 高柳素夫, 芳野征繼, 帆足興次: 材料試験, 10(90), 418(1961).
- (52) 高柳素夫, 帆足興次: 材料試験, 11(104), 319(1962).
- (53) 大釜敏正, 山田 正: 材料, 20(218), 1194(1971).
- (54) 大釜敏正, 山田 正: 材料, 24(264), 873(1975).
- (55) 山田 正: 木材学会誌, 17(2), 37(1971).
- (56) Norimoto, M.; Yamada, T.: Mokuzaï Gakkaishi, 16(8), 364(1970).
- (57) Norimoto, M.; Yamada, T.: Wood Research, No.50, 36(1970).
- (58) 北原龍士, 松本 昴: 木材学会誌, 20(8), 349(1974).
- (59) Deutsch, K.; Hoff, E.A.W.; Reddish, W.: ibid, 13, 565(1954).
- (60) Hoff, E.A.W.; Robinson, D.W.; Willbourn, A.H.: ibid, 18, 161(1955).
- (61) Iwayanagi, S.; Hideshima, T.: J Phys Soc(Japan), 8(3), 365(1953).
- (62) Heijboer, J.: Kolloid-Z, 148, 36(1956).
- (63) Slonimskii, G.L.; Askadskii, A.A.; Kitaigorodskii, A.I.: Vysokomol Soedin, A12, 494(1970).
- (64) John D. Ferry 著 小野木重治 訳: "高分子の粘弾性", 東京化学同人, P.205(1968).
- (65) 倉西正嗣: "弾性学", 日本機械学会, P.579-583(1953).
- (66) 木村 実, 白田誠人, 門屋 卓: 繊維学会誌, 30, No.5・6(1974).
- (67) 木村 実, 畠山兵衛, 中野準三: 木材学会誌, 21(11), 624(1975).
- (68) 斉藤信彦: "高分子物理学", 裳華房, P.252-283(1976).
- (69) Leaderman, H.: Ind Eng Chem, 35, 374(1943).
- (70) 山田 正, 竹村透己男, 梶田 茂: 木材学会誌, 7(4), 63(1961).
- (71) 竹村透己男, 山田 正, 梶田 茂: 木材学会誌, 7(4), 68(1961).
- (72) Tobolsky, A.V.; Eyring, H.: J Chem Phys, 11, 125(1943).
- (73) 藤田 博, 岸本 昭: 繊維学会誌, 9, 74(1953).
- (74) 日本化学会編: "実験化学講座 8 高分子化学(下)", 丸善株式会社(1957).
- (75) 山田 正: 京大演習林報告, No.34, 159(1963).
- (76) 山田 正, 佐道 健, 白石信夫: 材料試験, 11(100), (1961).
- (77) Kollmann, F.F.P.; Cote, W.A., Jr.: Principles of Wood Science and Technology, vol.1, P.292-299(1967).

(77) Shiraishi, N.; Yoshioka, M: Sen-I Gakkai, 42(6), T346(1986).